

SCHMELZRHEOLOGIE EINES TECHNISCHEN
POLYSTYROLS UND ZUSAMMENHANG
DER EIGENSCHAFTEN MIT DER MOLMASSEN-
VERTEILUNG DES POLYMERS

von

WALTER PFANDL

Erlangen 1984

1984 № 408

VERHALTENSDIAGNOSE EINES TECHNISCHEN
POLYSTYROLS UND ZUSAMMENHANG
DER EIGENSCHAFTEN MIT DER MASSEN-
VERTEILUNG DES POLYMERS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

SCHMELZRHEOLOGIE EINES TECHNISCHEN POLYSTYROLS UND ZUSAMMENHANG DER EIGENSCHAFTEN MIT DER MOLMASSEN- VERTEILUNG DES POLYMERS

**Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR**

**vorgelegt
von
WALTER PFANDL**

Erlangen 1984

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	15.6.1984
Tag der Promotion:	31.7.1984
Dekan:	Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter
Berichterstatte:	Prof. Dr. F.R. Schwarzl
	Prof. Dr. F. Durst

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung

1. Einleitung
2. Experimentelle Untersuchungsmethoden
 - 2.1 Dynamisches Viskosimeter
 - 2.1.1 Antriebsteil
 - 2.1.2 Meßzelle
 - 2.1.3 Optoelektronische Meßeinrichtung
 - 2.1.4 Eich- und Kontrollmessungen
 - 2.1.4.1 Bestimmung der Torsionsdrahtkonstante D_1
 - 2.1.4.2 Überprüfung der erzwungenen Sinusschwingung
 - 2.2 Kapillar- und Schlitzviskosimeter
 - 2.2.1 Materialaufschluß
 - 2.2.2 Kapillarviskosimeter
 - 2.2.3 Schlitzviskosimeter
 - 2.2.4 Strömungsmechanische Grundlagen
 - 2.2.4.1 Strömung durch Düsen mit kreisförmigem Querschnitt
 - 2.2.4.2 Strömung durch Düsen mit rechteckiger Querschnittsfläche
 - 2.2.5 Druckgradient über der Düsenlänge
 - 2.2.6 Temperaturfeld beim Durchströmen von Düsen
3. Probenherstellung und molekulare Charakterisierung des Probenmaterials
4. Meßergebnisse
 - 4.1. Dynamisch-mechanische Eigenschaften
 - 4.1.1 Moduli und Nachgiebigkeiten
 - 4.1.2 Zeit-Temperatur-Verschiebung
 - 4.1.3 Spektraldarstellung

4.2 Viskose Eigenschaften

4.2.1 Dynamische Viskosität

4.2.2 Viskositätsbestimmung mit dem Schlitzviskosimeter

4.2.3 Viskositätsbestimmung mit dem Kapillarviskosimeter

4.2.4 Vergleich der Resultate von Schlitz- und Kapillarviskosimeter

4.2.5 Cox- und Merz-Beziehung

4.2.6 Abhängigkeit der Viskosität von Temperatur, Druck und Schergeschwindigkeit

4.3 Vergleich der Resultate mit Glas-Kautschuk-Übergang

5. Verschlaufungsübergang

5.1 Bestimmung des stationären Rückstellvermögens

5.2 Molekulare Theorien

5.2.1 Monodisperse Polymere

5.2.2 Binäre polymere Mischungen

5.3 Zusammenhang des dynamisch-mechanischen Verhaltens der Schmelze mit ihrer Molmassenverteilung

6. Literaturübersicht

7. Anhang

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die möglichst genaue und umfassende Untersuchung des rheologischen Verhaltens eines handelsüblichen Polystyrols (PS N 7000, Fa. Hoechst) und der Zusammenhang der Eigenschaften mit der Molmassenverteilung des Polymeren. Mit einem Schlitz- und einem Kapillarviskosimeter wurden die strukturviskosen Eigenschaften des Materials in einem Temperaturgebiet von 190°C - 290°C und in einem Schergeschwindigkeitsbereich von 10 s^{-1} - $3 \cdot 10^4\text{ s}^{-1}$ gemessen. Die strömungsmechanischen Grundlagen für die stationäre Scherströmung durch die verwendeten Düsen werden für strukturviskose Materialien hergeleitet. Es wird gezeigt, daß die Einflüsse der Annahme einer unendlich breiten Schlitzgeometrie und des durch die nichtisotherme Strömung entstehenden Temperaturfeldes auf die rheologischen Zusammenhänge nicht vernachlässigbar sind. Aus dem nichtlinearen gemessenen Druckverlauf über der Schlitzlänge kann die Druckabhängigkeit der Viskosität näherungsweise bestimmt werden. Die Resultate der Schlitz- und Kapillarviskosimetrie stimmen nach Durchführung der notwendigen Korrekturen im Überlappingsgebiet beider Meßmethoden gut überein. Die für die Praxis wichtigen Beziehungen für die Temperatur- und Schergeschwindigkeitsabhängigkeit der Viskosität werden angegeben. Ein Vergleich der in stationärer Scherströmung gemessenen Viskosität mit dem Absolutwert der dynamischen Viskosität bestätigt die von Cox und Merz geforderte Analogie.

Das linear viskoelastische Verhalten des Polymeren wurde dabei mit einem dynamischen Viskosimeter bestimmt, mit dem in einem Kreisfrequenzbereich von $10^{-3}\text{ s}^{-1} < \omega < 50\text{ s}^{-1}$ bei diesem Polystyrol Messungen bei Temperaturen von 124°C bis 290°C möglich sind. Dieser Temperaturbereich umfaßt das Ende des Glas-Kautschuk Übergangs, das gummielastische Plateau und das Fließgebiet des Polymeren. Dies geht aus dem Verlauf von Speicher- und Verlustkomponente des Moduls mit der Kreisfrequenz bei den verschiedenen Meßtemperaturen hervor. Bei bekannten Moduli $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ können Speicher- und Verlustkomponente der Nachgiebigkeit berechnet werden. Im Fließgebiet des Polymeren steigt J'' mit abnehmender Frequenz mit der doppelt logarithmischen Steigung von -1 an.

Die Isothermen von J' weisen dagegen auf einen zwischen dem Glas-Kautschuk Übergang und dem Fließgebiet zusätzlich auftretenden Relaxationsprozeß hin, der als Verschlaufungsübergang bezeichnet wird. Die Existenz dieses zwischengelagerten Übergangs ist weder im Verlauf der Moduli mit der Kreisfrequenz noch im Verlauf der zeitabhängigen Kriechnachgiebigkeit ersichtlich. Bei Betrachtung der den verschiedenen Relaxationsprozessen zugrundeliegenden Zeit-Temperatur Verschiebungsverhalten zeigt sich eine deutliche Abgrenzung der Lage der Übergänge. Ursache für das Auftreten dieses Verschlaufungsübergangs bei linear amorphen Polymeren ist die Polydispersität des Materials. Kurze Ketten begünstigen die Fließeigenschaften, während bei langen Ketten eine gegenseitige Kopplung durch Verschlaufungen auftritt, die sich lösen und wieder neu bilden können. Dieser Vorstellung trägt auch die von Doi und Edwards vorgeschlagene Molekulartheorie Rechnung, die einen Zusammenhang der viskoelastischen Eigenschaften mit dem molekularen Aufbau des Polymeren vorsieht. Bei monodispersen Polymeren können dabei die Frequenzabhängigkeiten der Moduli durch ein Relaxationsspektrum berechnet werden, das proportional zur dritten Potenz der Molekularmasse ist. Ein Vergleich dieser Beziehungen mit den ursprünglich von Rouse vorgeschlagenen Frequenzabhängigkeiten der Moduli macht deutlich, daß die Rouse-Theorie wegen des Fehlens des Verschlaufungskonzeptes zur Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften von hochmolekularen amorphen Polymeren ungeeignet ist. Da die molekulare Charakterisierung des untersuchten Polystyrols mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie, Lichtstreuung und Osmometrie Aufschlüsse über Molmassenmittelwerte und Molmassenverteilung ergab, wurde versucht, mit diesen molekularen Daten und der Theorie von Doi und Edwards das dynamisch-mechanische Verhalten des hochmolekularen polydispersen Polystyrols zu beschreiben. Es wird eine gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen viskosen und elastischen Eigenschaften erreicht, wenn die Einzelbeiträge der unterschiedlichen Kettenspezies zu den Moduli mit einer additiven Mischungsregel und einer Gewichtung der Beiträge entsprechend der Häufigkeitsverteilung aufsummiert werden.

1. Einleitung

Bei der Verarbeitung von Kunststoffen im schmelzflüssigen Zustand, z.B. Extrusion- und Spritzgußverfahren, stellt die Kenntnis des rheologischen Verhaltens der Schmelze die grundlegende Voraussetzung zur Auslegung der Verarbeitungsmaschinen und der Formteilwerkzeuge dar und ist unerlässlich für die Optimierung des Herstellungsprozesses und der Formteileigenschaften. Wegen der komplexen Natur der viskoelastischen Eigenschaften polymerer Schmelzen ist jedoch die meßtechnische Erfassung präziser rheologischer Kenndaten aufwendig und schwer durchführbar. Die in der Praxis gebräuchlichen Methoden, wie die Bestimmung des Schmelzindexes und die Aufnahme von Fließkurven mit einfachen Durchsatzrheometern, können nur punktuelle Richtwerte für das rheologische Verhalten des Materials liefern. Solche Kennwerte erlauben zwar einen Vergleich der Eigenschaften verschiedener Polymere unter gleichen Versuchsbedingungen, sind aber wegen meßtechnischer Ungenauigkeiten und der Beschränkung auf Teilbereiche der Abhängigkeiten der charakteristischen Eigenschaften für eine gesicherte Beurteilung des viskoelastischen Verhaltens ungeeignet. Da sich die Viskosität der zu verarbeitenden Schmelze aufgrund ihrer ausgeprägten Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Spannung und Deformationsgeschwindigkeit während eines Herstellungsvorganges ständig ändert, sollten die Einflüsse der Parameter auf die Fließeigenschaften der Schmelze möglichst genau bekannt sein, um eine gezielte Steuerung des Verfahrensablaufes durchführen zu können. Darüber hinaus sind für die Qualität der Formteile neben dem viskosen auch die elastischen Eigenschaften der Schmelze von Bedeutung, die z.B. bei der Abkühlung anisotrope Formteileigenschaften hervorrufen. Die Notwendigkeit einer exakten meßtechnischen Erfassung des gesamten rheologischen Verhaltens und der Bestimmung von charakteristischen Zusammenhängen wird zusätzlich durch neuere Entwicklungstendenzen untermauert, die neben der automatischen Prozeßsteuerung nach rheologischen Kenngrößen auch rechnergestützte

konstruktive Auslegung von Werkzeugen im Hinblick auf optimierte Formteileigenschaften erwarten lassen. Da jedoch bei der Vielzahl der zu verarbeitenden Kunststoffen eine umfassende rheologische Untersuchung jedes einzelnen Polymers unmöglich ist, ist es wichtig, aufgrund genauer Meßergebnisse Gesetzmäßigkeiten für die Eigenschaftsabhängigkeiten zu erstellen, die zumindest für bestimmte Gruppen von Polymeren Gültigkeit besitzen. Darüberhinaus muß es ein vorrangiges Ziel sein, die Zusammenhänge zwischen dem molekularen Aufbau des Kunststoffes und seinen rheologischen Eigenschaften zu begreifen, um mit handhabbaren Formulierungen der Korrelationen eine praxisgerechte Anwendung zu ermöglichen. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt, können für ein handelsübliches Polystyrol mit einer molekularen Theorie bei zwei bekannten Massenmittelwerten und Vorgabe zweier Grenzwerte, die das elastische und das viskose Verhalten kennzeichnen, die dynamisch-mechanischen Eigenschaften im Gebiet der Schmelze und in einem Teil des gummielastischen Bereiches gut beschrieben werden. Gelingt es mit ähnlichen theoretischen Ansätzen auch das nichtlineare, verarbeitungstechnisch interessante Deformationsverhalten vorherzusagen und überprüft man solche Zusammenhänge auch bei anderen linearen polymeren Schmelzen, erscheint die Hoffnung berechtigt, durch die Resultate relativ einfacher Bestimmungsmethoden genaue Kenntnis über das gesamte rheologische Verhalten eines linearen Polymeren erhalten zu können.

2. Experimentelle Untersuchungsmethoden

2.1 Dynamisches Viskosimeter

Die Grundzüge des dynamischen Viskosimeters wurden bereits im Jahre 1955 von Morrison, Zapas und De Witt veröffentlicht. Verbesserungen an diesem Entwurf wurden 1965 von Duiser [2] und 1968 von Den Otter [3] vorgeschlagen. Te Nijenhuis [4] beschrieb 1979 eine Optimierung der Meßwerterfassung. Die von uns entwickelte Anlage weist gegenüber den bekannten Ausführungen einige Veränderungen auf, mit dem Ziel, möglichst präzise Messungen an Polymerschmelzen durchführen zu können.

Das einem dynamischen Viskosimeter zugrunde liegende Meßprinzip ist in Abb.1 veranschaulicht.

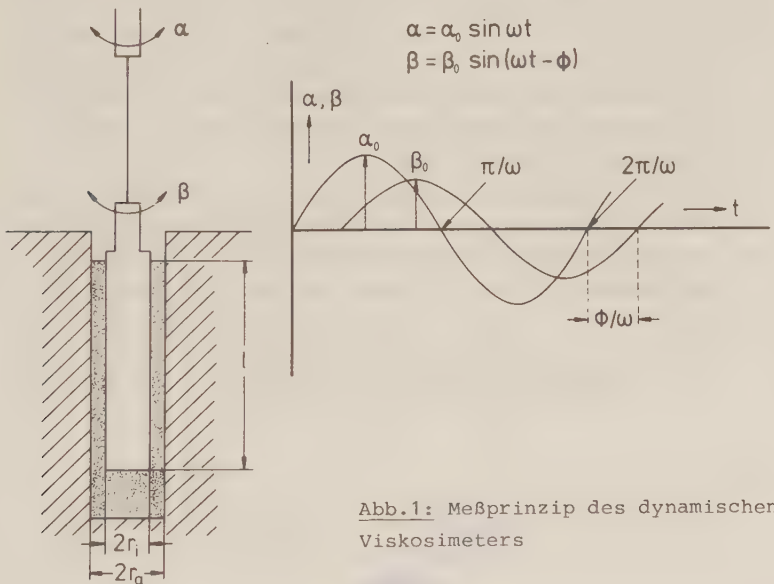


Abb.1: Meßprinzip des dynamischen Viskosimeters

In dem Ringspalt zwischen einem feststehenden äußeren Zylinder mit dem Innendurchmesser $2r_a$ und einem konzentrisch aufgehängten inneren Zylinder des Durchmessers $2r_i$ befindet sich die Probe mit der Länge l . Der Innenzylinder ist mit der treibenden Welle über einen Torsionsdraht kraftschlüssig verbunden. Führt die treibende Welle eine sinusförmige Torsionsschwingung mit der Amplitude α_0 und der Kreisfrequenz ω um die senkrechte Achse aus, so wird auch die Probe im Ringspalt einer sinusförmigen Deformation gleicher Kreisfrequenz unterworfen. Zeigt die Probe linear viskoelastisches Verhalten bei entsprechend kleinen Deformationen, führt der Innenzylinder eine sinusförmige Schwingung mit der gegenüber α_0 kleineren Amplitude β_0 und einer Phasenverschiebung ϕ/ω zu der erregenden Schwingung aus. Die Höhe der erregten Amplitude β_0 und der Wert des Phasenwinkels ϕ werden bei konstanter Kreisfrequenz und Temperatur zum einen bestimmt durch die viskoelastischen Eigenschaften des Probenmaterials, zum anderen durch die Torsionssteifheit D_1 des Torsionsdrahtes, dem Rotationsträgheitsmoment J_z des Innenzylinders und einer Konstante D_2 , die die geometrischen Verhältnisse des Innen- und Außenzylinders berücksichtigt.

Bei bekannten D_1 , D_2 und J_z können durch Messung von Amplitudenverhältnis α_0/β_0 und Phasenwinkel ϕ Real- und Imaginärteil des Schubmoduls bestimmt werden. (Eine ausführliche Herleitung der Beziehungen kann bei [5] gefunden werden):

$$G'(\omega) = \frac{D_1}{D_2} \left[\frac{\alpha_0}{\beta_0} \cdot \cos \phi - 1 \right] + \frac{J_z}{D_2} \cdot \omega^2 \quad (2.1)$$

und

$$G''(\omega) = \frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{\alpha_0}{\beta_0} \sin \phi \quad (2.2)$$

Dabei sind die Torsionskonstante des Drahtes D_1 und die Geometriekonstante D_2 gegeben durch:

$$D_1 = \frac{r^4 \cdot \pi \cdot G_s}{2 \cdot L} \quad (2.3)$$

mit

r Radius,
 L Länge,
 G_s Schubmodul des Torsionsdrahtes

und

$$D_2 = \frac{4 \cdot \pi \cdot l}{1/r_i^2 - 1/r_a^2} \quad (2.4)$$

mit

l Eintauchlänge des Innenzylinders
in der Probe bei der jeweiligen
Meßtemperatur

Der apparative Aufbau des dynamischen Viskosimeters läßt sich grob in drei Teile gliedern, dem mechanischen Teil mit Antriebseinheit zur Erzeugung einer möglichst konstanten und genauen sinusförmigen Erregerschwingung, der Meßzelle mit Thermostatiereinrichtung, sowie einer optoelektronischen Meßeinrichtung zur Erfassung von Amplitudenverhältnis und Phasenwinkel.

2.1.1 Antriebsteil

Der mechanische Antriebsteil des dynamischen Viskosimeters ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.

einer Tachogeneratorspannung von 18 V. Durch eine elektronische Drehzahlregelung wird die Motordrehzahl unabhängig von Schwankungen der Netzspannung oder des Drehmomentes konstant gehalten. Über eine Kupplung wird die Drehbewegung der Motorwelle auf ein Getriebe übertragen, das aus vier Lagerböcken mit wechselbaren Stirnzahnrädern besteht. Der Gesamtbereich der Untersetzung von 1:1 bis 1:10000 kann in mehrere verschiedene Abstufungen unterteilt werden. Dies ist beispielhaft im rechten Teil der Abb.3 an einem Getriebeausschnitt mit den Untersetzungen 5:6 und 1:10 gezeigt. Auf jeder Welle eines Lagerbockes sind jeweils 2 Stirnzahnräder fest montiert, so daß eine Änderung der Gesamtuntersetzung problemlos und schnell durch Anbringen des entsprechenden Referenzzahnrades auf der gegenüberliegenden Welle möglich ist. Um Schädigungen der Evolventenverzahnung zu vermeiden, wurde die Maximaldrehzahl des Motors mit 1000 U/min festgelegt. Bei einer Motordrehzahl von 10 U/min und der maximalen Untersetzung von 1: 10000 ergibt sich somit ein meßbarer Frequenzbereich von ca. $10^{-4} \text{ s}^{-1} < \omega < 10^2 \text{ s}^{-1}$.

Über eine weitere Kupplung ist das Getriebe mit einem Exzenter verbunden, der über eine Pleuel- und über eine Umlenkstange der Antriebswelle der Meßzelle eine sinusförmige Schwingung aufprägt. Durch eine Feingewindestange mit Rechts- und Linksgewinde kann die Amplitude der erzeugten Schwingung unwuchtfrei und reproduzierbar geändert werden. Die geometrischen Verhältnisse von Pleuel- und Umlenkstange wurden so ausgelegt, daß bei vorgegebener feststehender Amplitude eine optimale Annäherung an eine reine Sinusschwingung erreicht wird.

2.1.2 Meßzelle

Eine schematische Darstellung der Meßzelle zeigt Abb.3.

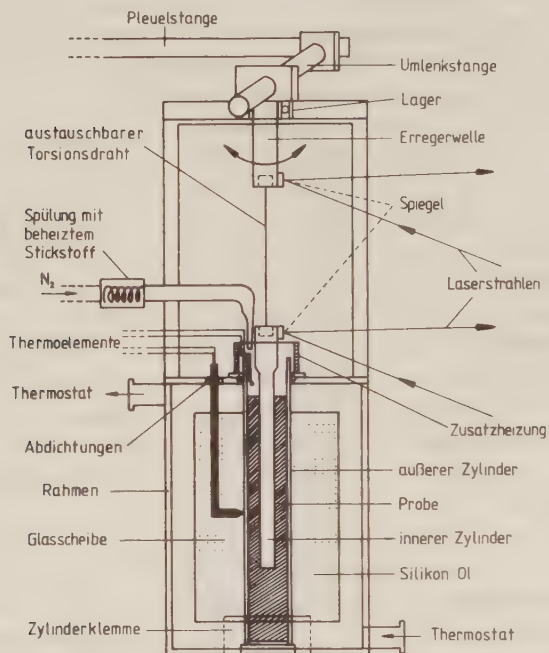


Abb.3: Meßzelle des dynamischen Viskosimeters

Die vom Exzenter erzeugte sinusförmige Drehbewegung wird über einen austauschbaren Torsionsdraht reibungsfrei von der Erregerwelle auf den Innenzylinder übertragen. Die Probe befindet sich in dem Ringspalt zwischen dem äußeren Zylinder aus Glas, der am Boden der Meßkammer durch eine Klemme fixiert ist, und dem inneren Zylinder aus Stahl. Die Probe besteht aus zwei Teilen, einem Vollzylinder mit 9,95 mm Durchmesser, Länge 30 mm

und einem Hohlzylinder gleichen Außendurchmessers, mit einem Innendurchmesser von 5 mm, Länge 60 mm. Beide Teile wurden auf der Drehbank hergestellt. Bei allen Messungen wurde die Geometrie von Innen- und Außenzylinder konstant gehalten mit:

Durchmesser des Innenzylinders: 5 mm

Innendurchmesser des Außenzylinders: 10 mm.

Nach Gl.(2.4) ergibt sich somit:

$$D_2/l = 1,0472 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

Zwei Seiten der Meßkammer, die mit einem verwindungssteifen Rahmen am feststehenden Lagerbock angebracht ist, sind aus Duran-Glasplatten angefertigt, um eine Beobachtung der Probe bei der Messung zu ermöglichen. Die Meßzelle wird mit Silikonöl, das bis zu einer Temperatur von 300°C einsetzbar ist, thermostiert. Zur Abdichtung des zur Temperaturkontrolle eingebauten, geeichten Thermoelementes und des äußeren Glaszylinders, wurde eine Graphitschnur und Kaltlötpaste verwendet. Damit konnte die Thermostierkammer auch bei hohen Temperaturen völlig dicht gehalten werden. Bei Probenmaterialien, die gegen oxydativen Einfluß bei höheren Temperaturen empfindlich sind, kann die freie Oberfläche der Probe mit Stickstoffgas gespült werden, das durch eine elektrische Heizung auf die Temperatur in der Meßzelle gebracht wird. In der Nähe der Probenoberfläche befindet sich ein zweites Thermoelement, mit dem neben der Messung der Oberflächentemperatur auch die Regelung der elektrischen Zusatzheizung erfolgt. Diese zusätzliche Heizung kompensiert die unter Normalbedingungen durch Innenzylinder und Probe auftretenden Wärmeverluste. Um die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes und die Temperaturverteilung in der Probe zu kontrollieren, wurde ein Probekörper mit unterschiedlich tiefen Bohrungen versehen, in die geeichte Thermoelemente eingebracht wurden. Es zeigte sich nach der Durchführung von verschiedenen Temperatursprüngen, daß Temperaturgleichgewicht nach maximal 6 min in der Probe vorlag. Zwischen Probenoberfläche und den im Inneren der Probe befindlichen Meßstellen konnte auch nach längeren Meßzeiten eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,05^\circ\text{C}$ festgestellt werden.

2.1.3 Optoelektronische Meßeinrichtung

Die Bestimmung des Amplitudenverhältnisses von erregender zu erregter Schwingung α_0/β_0 und des Phasenwinkels ϕ zwischen beiden Schwingungen erfolgt durch eine optoelektronische Vorrichtung, die in Abb. 4 dargestellt ist.

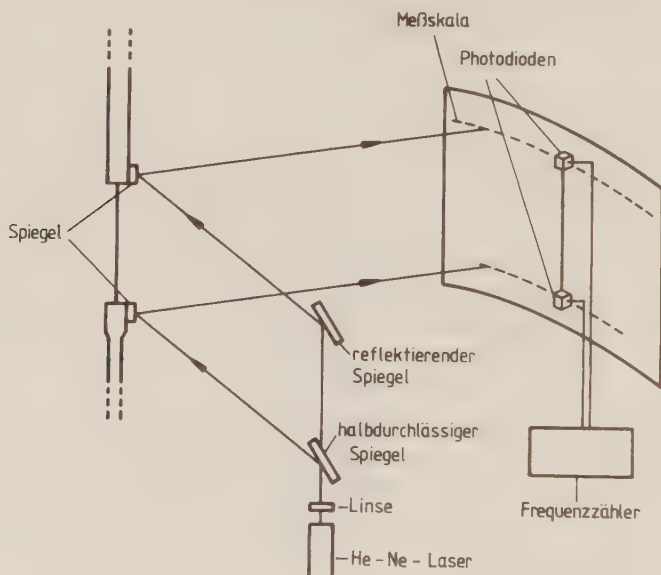


Abb.4: Optoelektronische Meßvorrichtung

Der Strahl eines He-Ne-Lasers wird durch eine Linse fokussiert und von einem halbdurchlässigen und einem reflektierenden Spiegel in zwei parallele Teilstrahlen aufgeteilt. Diese Teilstrahlen treffen auf die an Erregerwelle und Innenzylinder angebrachten Rundspiegel hoher Oberflächengenauigkeit und werden von dort auf eine Meßskala reflektiert. Da die Meßskala konzentrisch um die Schwingungsachse des dynamischen Viskosimeters gebogen ist, läßt sich das Amplitudenverhältnis α_0/β_0

einfach durch Ausmessen der auf der Skala abgebildeten Maximalwerte der beiden Schwingungen bestimmen. Die Bestimmung des Phasenwinkels ϕ zwischen den beiden Schwingungen erfolgt durch Differenzzeitmessung der Strahlendurchgänge durch zwei Photodioden, die direkt vor der Meßskala angebracht und an einen Frequenzzähler angeschlossen sind.

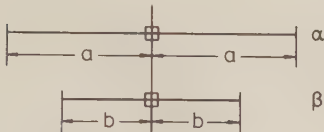


Abb.5: Symmetrische Anordnung von Schwingungen und Photodioden

Unter der Annahme harmonischer Schwingungen gilt für den einfachsten Fall, bei dem die Nulldurchgänge der auf die Skala projizierten Schwingungen mit den Amplituden a und b auf einer Vertikalen liegen und die beiden Photodioden genau in den Nulldurchgängen angebracht sind

(siehe Abb.5), für den Phasenwinkel ϕ folgende Beziehung:

$$\phi = \omega \cdot \Delta t \quad (2.5)$$

mit

Δt Zeitdifferenz zwischen Aktivierung der oberen und der unteren Photodiode.

Die allgemeinere Betrachtung setzt wegen der problematischen exakten Positionierung der Photodioden in den Nulldurchgängen der Schwingungen nur harmonische Schwingungen mit einer symmetrischen Lage zueinander voraus. Die Positionen der Photodioden wurden nur durch die Bedingung eingeschränkt, daß bei jedem Strahlendurchgang zuerst die obere Photodiode aktiviert wird. Darüber hinaus soll der Einfluß der Breite des Spaltes vor der lichtempfindlichen Photodiodenfläche auf die Bestimmung des Phasenwinkels Berücksichtigung finden.

Die zeitliche Abfolge der Schwingungsdurchgänge durch die Photodioden veranschaulicht Abb.6.

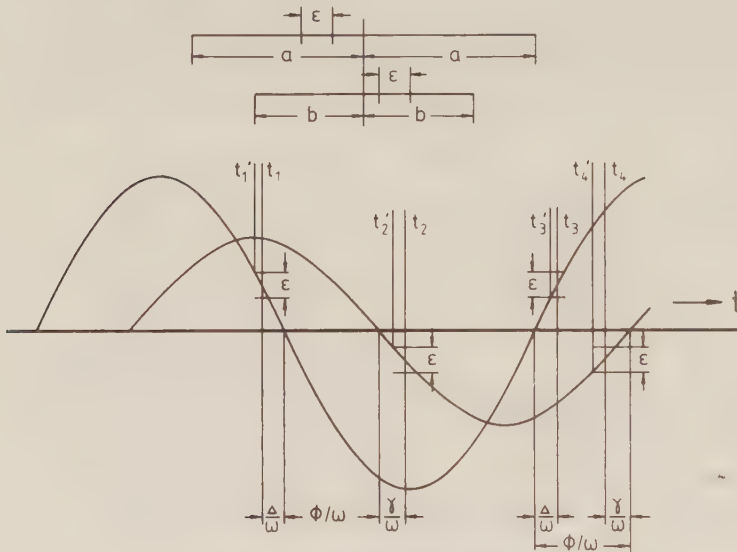


Abb.6: Zeitlicher Ablauf der Schwingungen mit Photodioden unterschiedlicher Position.

Die durch den Spalt der Breite ϵ begrenzten lichtempfindlichen Flächen der Photodioden werden von den Lichtstrahlen zu den Zeitpunkten $t'_{1,2,3,4}$ aktiviert. Die Zeitdifferenzen zwischen den Nulldurchgängen von erregender und erregter Schwingung und den Durchgängen der Lichtstrahlen durch die Spaltzentren der Photodioden zu den Zeitpunkten t_1 und t_3 , bzw. t_2 und t_4 werden mit Δ/ω und γ/ω bezeichnet. Damit ergibt sich für die gemessene Zeitdifferenz $\Delta t'_1$ für den linken Durchlauf folgende Beziehung:

$$\Delta t'_1 = t'_2 - t'_1 = \frac{\phi}{\omega} + \frac{\Delta}{\omega} + \frac{\gamma}{\omega} + (t_1 - t'_1) - (t_2 - t'_2) \quad (2.6)$$

Analog gilt für den rechten Durchlauf mit der gemessenen Zeitdifferenz $\Delta t'_r$:

$$\Delta t'_r = t'_4 - t'_3 = \frac{\phi}{\omega} - \frac{\Delta}{\omega} - \frac{\gamma}{\omega} + (t_3 - t'_3) - (t_4 - t'_4) \quad (2.7)$$

Werden Δ und γ klein gehalten, kann der Verlauf der Schwingungen durch den Spalt der Photodioden näherungsweise mit einer Geraden beschrieben werden. Damit gilt für die Zeitdifferenzen $t - t'$:

$$t_1 - t'_1 = t_3 - t'_3 = \frac{\epsilon}{2a\omega} \quad (2.8)$$

und

$$t_2 - t'_2 = t_4 - t'_4 = \frac{\epsilon}{2b\omega} \quad (2.9)$$

Mit diesen Beziehungen und durch Addition von Gl.(2.6) und Gl.(2.7) erhält man:

$$\Delta t'_l + \Delta t'_r = 2 \frac{\phi}{\omega} + \frac{\epsilon}{a\omega} - \frac{\epsilon}{b\omega} \quad (2.10)$$

Der Phasenwinkel ϕ ergibt sich demnach zu:

$$\phi = \frac{1}{2} \cdot \omega \cdot (\Delta t'_l + \Delta t'_r) + \frac{\epsilon}{2} \cdot \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right) \quad (2.11)$$

Bei den Zeitdifferenzmessungen an den von uns untersuchten Polymeren im gemessenen Frequenz- und Temperaturbereich liegt der Anteil der durch eine Spaltweite ϵ von 1,5 mm hervorgerufenen Korrektur bei maximal 2 % des Phasenwinkels.

2.1.4 Eich- und Kontrollmessungen

2.1.4.1 Bestimmung der Torsionsdrahtkonstante D_1

Zur Bestimmung der Eigenschaftskennwerte im gemessenen Temperatur- und Frequenzbereich wurden verschiedene Torsionsdrähte verwendet, die zentrisch in Messingbuchsen mit

Hartlot befestigt werden. Die Durchmesser der verwendeten Drähte sind in der Tab. 1 aufgeführt. Bei allen Drähten war L konstant mit 40 mm. Aufgrund der ungenügend genau bekannten Schubmoduli der verwendeten Torsionsdrahtstähle ist eine Bestimmung der jeweiligen Konstante D_1 nach Gl. (2.3) nicht sinnvoll. Die Torsionsdrahtkonstante D_1 läßt sich jedoch durch Messung der Eigenfrequenz ω_0 des frei an dem Torsionsdraht hängenden Innenzylinders mit dem Rotationsträgheitsmoment J_z mit Hilfe der Thompson'schen Schwingungsformel ermitteln:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{D_1}{J_z}} \quad (2.12)$$

Das Gesamttrotationsträgheitsmoment des Innenzylinders mit Spiegelhalterung und Spiegel beträgt:

$$J_z = 2,26 \cdot 10^{-7} \text{ kg m}^2$$

Um eine genauere Bestimmung der Torsionsdrahtkonstanten zu ermöglichen, wurden am unteren Teil des Innenzylinders zusätzliche rotationssymmetrische Massenträgheiten angebracht. Die Mittelwerte der durch Messung der Eigenfrequenzen von verschiedenen Trägheiten berechneten Konstanten D_1 sind in Tab. 1 aufgelistet.

Tab. 1: Durchmesser und Torsionsdrahtkonstanten der verwendeten Torsionsdrähte.

Draht $\emptyset$, m	D_1 , Nm	Draht $\emptyset$, m	D_1 , Nm
$2 \cdot 10^{-4}$	$3,07 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-1}$
$3 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5,28 \cdot 10^{-1}$
$4 \cdot 10^{-4}$	$5,15 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-1}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$8,78 \cdot 10^{-1}$
$7 \cdot 10^{-4}$	$4,57 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	1,04
$8 \cdot 10^{-4}$	$7,49 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,34

Die gemessenen Eigenfrequenzen der Torsionsdrähte mit Innenzylinder ohne Zusatzträgheiten lagen bei allen verwendeten Drähten über der höchsten Meßfrequenz von $\omega = 51,2 \text{ s}^{-1}$.

2.1.4.2 Überprüfung der erzwungenen Sinusschwingung

Bei der Bestimmung von Real- und Imaginärteil des Schubmoduls wird eine sinusförmige Scherdeformation in der Probe vorausgesetzt. Eine Erzeugung einer vollkommen exakten Sinusschwingung ist jedoch mit der beschriebenen Exzentervorrichtung nicht möglich. Durch eine optimale Auslegung der Längenverhältnisse von Pleuel- und Umlenkstange können bei festehender Exzenteramplitude die Abweichungen zu einer theoretischen Sinusschwingung klein gehalten werden. Die bestehenden Abweichungen wurden durch Zeitmessungen des Strahlendurchgangs durch eine Photodiode in äquidistanten Abständen auf der Meßskala überprüft. Die maximalen Abweichungen von berechneter und gemessener Sinusschwingung lagen in der Nähe des Nulldurchganges der Schwingungen bei ca. 2 %. In der Nähe des Scheitelpunktes sind gemessene und berechnete Schwingung nahezu identisch. Die Abweichungen zwischen berechneter und gemessener Sinusschwingung hängen erwartungsgemäß nicht von der Meßfrequenz ab.

2.2 Kapillar- und Schlitzviskosimeter

2.2.1 Materialaufschluß

Die Aufbereitung des Kunststoffgranulats wurde mit einem Einschneckenextruder der Fa. Göttert (Extrusiometer 30 mm $\varnothing$, 20 D) vorgenommen. Ein Längsschnitt durch das Extrusiometer mit Zwischenring ist in Abb. 7 dargestellt.

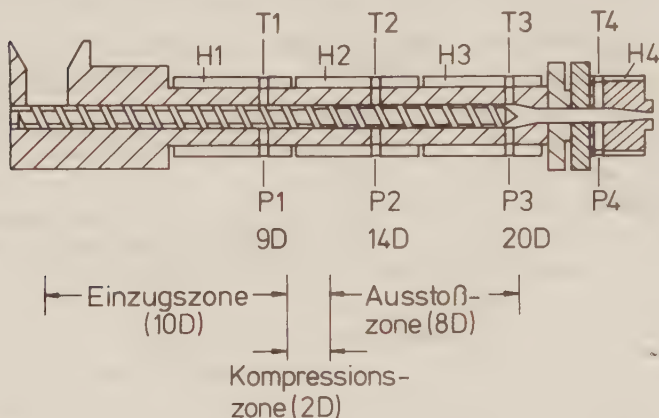


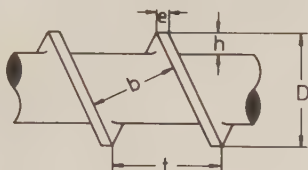
Abb. 7: Längsschnitt durch Extruder (30 mm $\varnothing$, 20 D) mit Zwischenring

Die geometrischen Daten der eingängigen Dreizonenschnecke sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Schnecke wird durch einen thyristorgesteuerten Gleichstrommotor angetrieben. Die Schneckendrehzahl ist somit abhängig von der Belastung und wird ebenso wie Schneckenrückstellkraft und -drehmoment meßtechnisch über Analogausgänge erfaßt. Durch den Einbau eines Rührwerkes in den Einfülltrichter und durch Kühlung der ersten Gänge der Einzugszone, konnten Förderunregelmäßigkeiten, hervorgerufen durch schlechten Materialeinzug, vermieden werden.

Tab. 2: Schneckengeometrie

	Einzugszone	Kompressionszone	Ausstoßzone
Durchmesser D, mm	30	30	30
Gangtiefe h, mm	6		1,5
Gangbreite b, mm	25	25	25
Stegbreite e, mm	3,5	3,5	3,5
Steigung t, mm	30	30	30
Zonenlänge	10 D	2 D	8 D



Am Extruderzylinder und am Zwischenring sind vier elektrisch beheizte Temperierzonen (H1 - H3, H4) angebracht. Die Temperaturregelung geschieht mit Zweipunktreglern der Firma Jumo mit PID-Rückführung und überschwingfreiem Anfahrverhalten. Die Sollwerte sind digital auf 0,1 K genau einstellbar. Die Regelthermofühler (Pt 100) befinden sich in der Mitte der Heizkreise H1 - H3 (in Abb. 7 nicht eingezeichnet). In den Abständen 9 D, 14 D, 20 D vom Einfülltrichter sind in die Zylinderwand jeweils 180° versetzt Druck- und Temperaturfühler eingeschraubt (P1 - P3, T1 - T3). Zudem ist im Zwischenring je ein Temperatur- (T4) und Druckmeßfühler (P4) angebracht.

Zur Druckmessung wurden, wie auch im Schlitz- und Kappillarviskosimeter, Druckaufnehmer der Fa. Dynisco verwendet. Bei diesen Druckaufnehmern wird der im Material herrschende hydrostatische Druck über eine mit Quecksilber gefüllte Kapillare auf eine Membran übertragen, deren Durchbiegung mit Dehnmeßstreifen erfaßt wird. Bei jedem verwendeten Druckaufnehmer mit Meßbereichen von 0-500 bar und 0-1000 bar wurde mehrfach die lineare Proportionalität

zwischen Meßspannung und Druck mit Hilfe eines Feinmeßmanometers überprüft. Die Druckgebercharakteristik ist nicht temperaturabhängig, da die Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers, des Kapillaren- und des Plattenfedermaterials aufeinander abgestimmt sind.

Alle an der Anlage verwendeten NiCr-Ni Thermoelemente wurden jeweils vor Beginn der Messungen in einer Kalibrierstation geeicht. Für jedes Thermoelement wurde dabei der Zusammenhang zwischen Thermospannung und Temperatur in dem vermessenen Temperaturbereich bestimmt.

An den Temperaturmeßstellen T1-T4 wurden die am Institut gefertigten Meßfühler in entsprechende Bohrungen eingeschraubt. Den vordersten Teil des Fühlerschaftes zeigt Abb.8.



Abb. 8: Thermofühler

Die in Messinglot eingegossene Schweißperle eines Thermoelementes aus NiCr-Ni ist an der Stirnseite der Zylinderkrümmung angepaßt und befindet sich in direktem Kontakt zur Schmelze. Die nach der Kontaktstelle isolierten Thermoschenkel sind in einem Keramikrohr geführt und über Ausgleichsleitungen mit der Vergleichsstelle (Eis-Wasser) und der Meßstelle verbunden.

2.2.2 Kapillarviskosimeter

Das an den Zwischenring des Extruders angeflanschte Kapillarviskosimeter ist im Schnitt in Abb. 9 dargestellt. Im Umlenkkopf des Kapillarviskosimeters ist ein Bypass angebracht, mit dem eine stufenlose Änderung der Strömungsgeschwindigkeit in der Kapillare möglich ist. Vor den auswechselbaren Düsensätzen, bestehend aus Düseneinlaufrohr und Kapillare, ist in das Vorlaufrohr der Druckgeber P5 bündig eingepaßt. Die Beheizung des Viskosimeters wird

mit 4 voneinander unabhängig regelbaren Heizkreisen (H5-H8) vorgenommen. Da die direkte Messung des Druckgradienten in

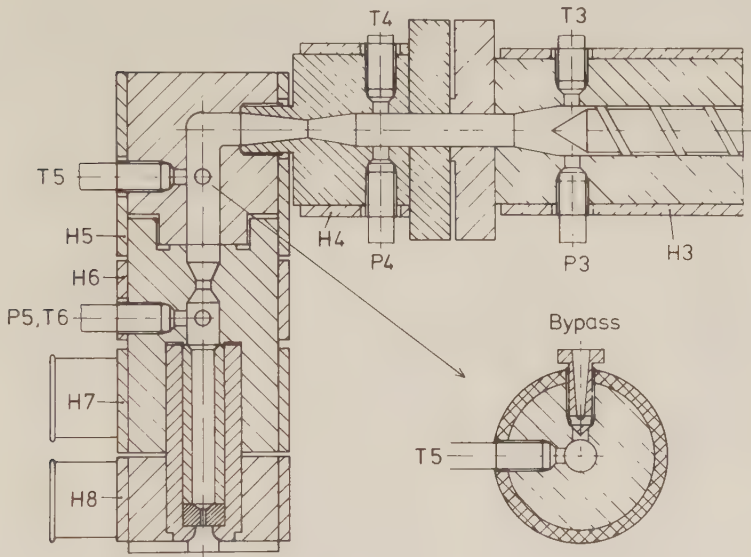


Abb. 9: Schnitt durch die Ausstoßzone des Extruders, Zwischenring und Kapillarviskosimeter.

der Kapillare über Druckmeßfühler nur schwer durchführbar ist, wurden Messungen an verschiedenen langen Kapillaren mit konstantem Durchmesser von 1 mm vorgenommen. Die geometrischen Daten der verwendeten Kapillaren, sowie die Anzahl der entlang der Düsen angebrachten Temperaturfühler aus NiCr-Ni sind in Tab. 3 zusammengestellt. In der Abb. 10 sind die vier verwendeten Düsen mit der Lage der jeweiligen Temperaturmeßstellen dargestellt. Die Termokoppel, deren Schweißperlen in den vorgesehenen Bohrungen entlang der Kapillaren mit Messingpfropfen befestigt sind, wurden durch eine Nut im Inneneinsatz nach

außen geführt. Der Einlaufwinkel zwischen dem Düsenverlaufzylinder mit einem Durchmesser von 14 mm und der Kapillare betrug jeweils 90° . Die Düsen bestehen aus Edelstahl-Kapillarrohren mit einer Wandstärke von 0,2 mm und einem Innendurchmesser von $1 \text{ mm} \pm 0,005 \text{ mm}$. Die Kapillarrohre sind mit Hartlot am Düseneinlaufstück befestigt und durch Stützringe fixiert.

Tab. 3: Düsengeometrien mit Anzahl der Thermofühler

Düsenlänge mm	L/R Verhältnis	Anzahl der Temperaturfühler
20	40	4
50	100	5
75	150	7
100	200	10

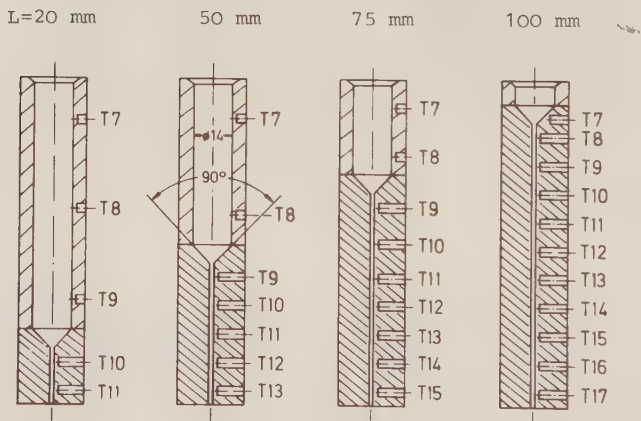


Abb. 10: Düsenatz für Kapillarviskosimeter, $D = 1 \text{ mm}$

2.2.3 Schlitzviskosimeter

Die Idee und der erste Entwurf eines Viskosimeters zur Messung rheologischer Eigenschaften von polymeren Schmelzen mit einer schlitzförmigen Düse gehen auf Janeschitz-Kriegl [6], [7] zurück.

Die wesentlichen Bestandteile des von uns gebauten Schlitzviskosimeters sind aus Abb. 11 ersichtlich. In horizontaler Verlängerung der Extruderachse ist ein Bypass ange-

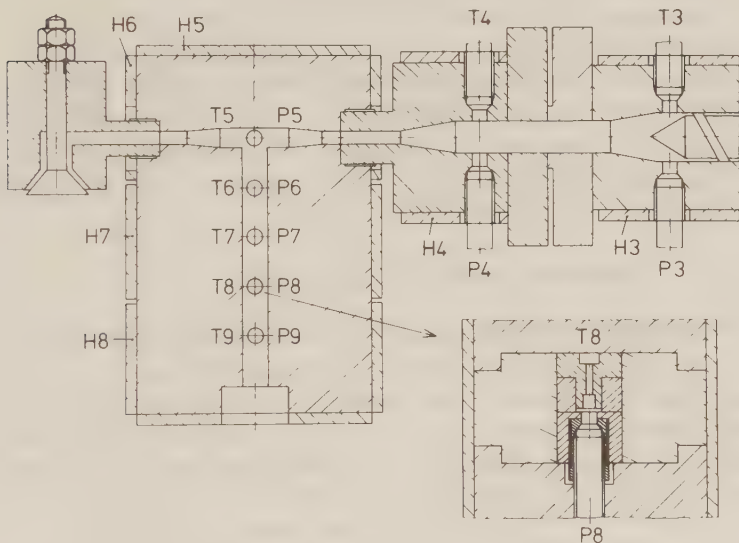


Abb. 11: Schnitt durch das Schlitzviskosimeter.

bracht, mit dem der Volumenstrom durch den Schlitz bei konstanter Schneckendrehzahl stufenlos einstellbar ist. Vor Erreichen des Schlitzes mit den Abmessungen 11x1x156 mm passiert die Schmelze einen Vorraum, der mit einem Druck- und einem Temperaturmeßfühler bestückt ist. An den beiden Breitseiten des Schlitzes

befinden sich in den Abständen 20, 50, 80 und 110 mm vom Schlitzanfang je vier gegenüberliegende Druck- und Temperaturmeßstellen, die bündig in die Schlitzoberfläche eingepaßt sind, so daß keine Störung des Schmelzefflusses verursacht wird. Zusätzlich ist im Düsenverlauf je ein Druck- und Temperaturmeßfühler angebracht. Die Verbindung des separaten Inneneinsatzes mit Schlitz und dem Außenteil wurde so ausgelegt, daß eine Aufweitung des Schlitzes bis zu einem Druck von 1000 bar vernachlässigbar klein ist.

Die Beheizung des Viskosimeters geschieht über fünf voneinander unabhängig regelbare elektrische Heizkreise. Die räumliche Anordnung der Heizbänder H5 - H9 mit den dazugehörigen Pt-100 Temperaturmeßfühlern ist aus Abb.11 ersichtlich. Mit dieser Anordnung läßt sich über der Schlitzlänge eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,5$ K unabhängig von Volumendurchsatz und Meßtemperatur erreichen.

2.2.4 Strömungsmechanische Grundlagen

2.2.4.1 Strömung durch Düsen mit kreisförmigem Querschnitt

Für die Betrachtung der Strömungsmechanik beim Fliesen von Medien durch Düsen mit kreisförmiger Querschnittsfläche (Länge l , Radius R) ist aufgrund der Axialsymmetrie die Einführung eines Zylinderkoordinatensystems (r , ϕ , z) sinnvoll, wie in Abb. 12 dargestellt ist.

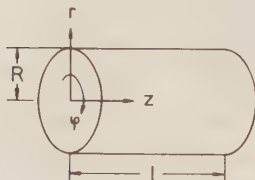


Abb.12: Lage des Koordinatensystems zur Düsengeometrie

Die z -Richtung soll dabei mit der Fließrichtung des Mediums übereinstimmen.

Zur Vereinfachung der Behandlung der strömungsmechanischen Zusammenhänge wurden folgende Annahmen bezüglich des Mediums und des durch Druckunterschied Δp hervorgerufenen Strömungsfeldes gemacht:

- inkompressibles Medium
- druckunabhängige Viskosität des Fluids
- Wandhaftung
- isothermes Strömungsfeld
- laminare, stationäre Strömung
- vollentwickelte, eindimensionale Strömung

Unter Vernachlässigung der Trägheits- und Volumenkräfte erhält man für das Kräftegleichgewicht in r , ϕ und z -Richtung folgendes allgemeines Gleichungssystem:

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \sigma_{\phi r}}{\partial \phi} + \frac{\partial \sigma_{zr}}{\partial z} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\phi\phi}}{r} = 0$$

$$\frac{\partial \sigma_{r\phi}}{\partial r} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \sigma_{\phi\phi}}{\partial \phi} + \frac{\partial \sigma_{z\phi}}{\partial z} + \frac{2}{r} \sigma_{\phi r} = 0 \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial r} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \sigma_{\phi z}}{\partial \phi} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{1}{r} \sigma_{rz} = 0$$

Dabei gibt σ_{ij} den Impulsaustausch pro Zeit und Fläche durch die Fläche $i = \text{konst}$ in j -Richtung an. Für $i \neq j$ bezeichnet man σ als Schubspannung, für $i = j$ als Normalspannung.

Mit den Annahmen

$$\frac{\partial}{\partial \phi} = 0 ; \quad \frac{\partial \sigma_{zr}}{\partial z} = 0 ; \quad \frac{\partial \sigma_{z\phi}}{\partial z} = 0$$

vereinfacht sich die r und z Komponente von Gleichungssystem (2.13) zu :

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\phi\phi}}{r} = 0 \quad (2.14)$$

und

$$\frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{1}{r} \sigma_{rz} = 0 \quad (2.15)$$

Die Schubspannung σ_{rz} erhält man durch Integration von Gl. (2.15) :

$$\sigma_{rz} = - \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} \cdot r + \frac{C}{r} \quad (2.16)$$

Die Integrationskonstante C muß Null sein, da auch $r = 0$ zum Definitionsbereich gehört.

Mit

$$\frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} = \frac{\Delta p}{l} \quad (2.17)$$

und für $r = R$

ergibt sich für die Schubspannung σ_w an der Kapillarenwand:

$$\sigma_w = - \frac{\Delta p}{2l} \cdot R \quad (2.18)$$

und damit

$$\sigma_{rz} = \frac{r}{R} \cdot \sigma_w \quad (2.19)$$

Den Volumendurchsatz Q_C durch die Kapillare erhält man zu :

$$Q_C = \int_0^R 2\pi r \cdot v_z(r) dr \quad (2.20)$$

Dabei ist v_z die nur von r abhängige Strömungsgeschwindigkeit des Fluids in z -Richtung.

Durch partielle Integration von Gl. (2.20) und mit Einführung der Schubspannung als neue Integrationsvariable gemäß Gl. (2.19) findet man für Q_C :

$$Q_C = - \frac{\pi \cdot R^3}{\sigma_w} \int_0^{\sigma_w} \sigma_{rz}^2 \cdot \frac{dv_z}{dr} d\sigma_{rz} \quad (2.21)$$

Für ein "Newtonsches" Medium liegt zwischen Schubspannung und Deformationsgeschwindigkeit ein linearer Zusammenhang folgender Form vor:

$$\frac{dv_z}{dr} = \frac{\sigma_{rz}}{\eta_0} \quad (2.22)$$

Mit η_0 ... "Newtonsche" Viskosität

Durch Einsetzen von Gl. (2.22) erhält man für den Volumendurchsatz:

$$Q_C = -\frac{\pi \cdot R^3}{4 \cdot \eta_0} \cdot \sigma_w \quad (2.23)$$

Aus der Messung des Volumendurchsatzes Q_C kann die Schergeschwindigkeit D_C an der Kapillarenwand mit

$$D_C = -\frac{4 \cdot Q_C}{\pi \cdot R^3} \quad (2.24)$$

bestimmt werden.

Bei Fluiden mit "Nicht-Newtonschem" Fließverhalten, wie polymere Schmelzen, ist die tatsächliche Schergeschwindigkeit q_{wC} an der Kapillarenwand von der sogenannten "scheinbaren Schergeschwindigkeit" D_C verschieden. Zwischen tatsächlicher und scheinbarer Wand-Schergeschwindigkeit kann jedoch ein einfacher Zusammenhang durch Differentiation von Gl. (2.21) hergestellt werden:

$$\frac{d}{d\sigma_w} \left(\sigma_w^3 \frac{Q_C}{\pi R^3} \right) = \left(\frac{dv_z}{dr} \right)_{r=R} \cdot \sigma_w^2 \quad (2.25)$$

Mit Gl. (2.24) erhält man nach Umformen:

$$q_{wC} = \frac{dv_z}{dr} = -\frac{3}{4} \cdot D_C + \frac{1}{4} \cdot \frac{dD_C}{d\sigma_w} \cdot \sigma_w \quad (2.26)$$

Da

$$\sigma_w \cdot \frac{dD_C}{d\sigma_w} = \frac{1}{D_C} \cdot \frac{d \log D_C}{d \log \sigma_w}$$

ergibt sich die nach Weissenberg-Rabinowitsch [8] benannte Korrektur zu:

$$q_{wC} = D_C \cdot \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \cdot n \right] \quad (2.27)$$

mit

$$n = \frac{d \log (-D_C)}{d \log (-\sigma_w)}$$

Da für strukturviskose Fluide die Steigung n der sog. "scheinbaren" Fließkurve $\log (-D_C)$ vs $\log (-\sigma_w)$ immer größer oder gleich 1 ist, gilt für die scheinbare und die tatsächliche Schergeschwindigkeit an der Kapillarenwand:

$$q_{wC} \geq D_C$$

2.2.4.2 Strömung durch Düsen mit rechteckiger Querschnittsfläche

Zur Erfassung der rheologischen Zusammenhänge beim Strömen von Medien durch Düsen mit rechteckiger Querschnittsfläche wird im allgemeinen die Strömungsmechanik für das Fließen durch zwei planparallele, feste und unendlich ausge dehnte Platten zugrunde gelegt. Dies ist jedoch nur dann zulässig, wenn die Spaltbreite b sehr viel größer als die Spalthöhe h ist. In der Praxis kann diese Forderung nur schwer erfüllt werden, da zudem die Spaltbreite klein gegen die Düsenlänge l sein sollte. Trotzdem wird bei der Analyse der strömungsmechanischen Zusammenhänge üblicherweise von der Annahme $b \gg h$ ausgegangen, da nur dann eine einfache Behandlung des "Nicht-Newtonschen" Fließverhaltens durchführbar ist. Für den Fall der endlichen Spaltbreite ist eine einfache analytische Betrachtung des Fließprozesses nur für "Newtonsche" Medien möglich.

Betrachtung für den Grenzfall des "unendlich breiten" Schlitzes

Für die Behandlung der Strömungsmechanik beim Fließen durch zwei planparallele, feststehende Platten unendlicher Breite ($b \rightarrow \infty$) wird ein kartesisches Koordinatensystem gewählt, wie in Abb. 13 dargestellt ist.

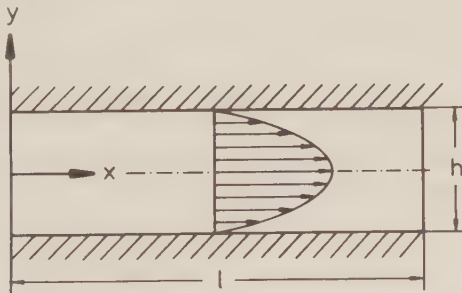


Abb. 13: Lage des kartesischen Koordinatensystems bezüglich der Schlitzgeometrie

Die Fließrichtung des Mediums soll dabei mit der x Komponente des Koordinatensystems übereinstimmen.

Unter den im vorhergehenden Abschnitt getroffenen Annahmen läßt sich die Wandschubspannung σ_w durch Integration des Kräftegleichgewichts in x-Richtung

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} = 0 \quad (2.28)$$

unter Vernachlässigung der Trägheits- und Volumenkräfte bestimmen zu:

$$\sigma_w = - \Delta p \cdot \frac{h}{2l} \quad (2.29)$$

mit

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} = \frac{\Delta p}{l}$$

Für die Schubspannungsverteilung über der Spalthöhe erhält man demnach eine lineare Beziehung der Form:

$$\sigma_{xy} = \frac{2y}{h} \cdot \sigma_w \quad (2.30)$$

Der Volumendurchsatz durch den Schlitz läßt sich berechnen zu :

$$Q_s = 2 \cdot b \cdot \int_0^{h/2} v_x(y) \, dy \quad (2.31)$$

Dabei ist $v_x(y)$ die von y abhängige Geschwindigkeit des Fluids in x-Richtung.

Partielle Integration von Gl. 2.31 und Einsetzen der Schubspannung als neue Integrationsvariable (Gl. 2.30) liefert:

$$Q_s = - \frac{b \cdot h^2}{2\sigma_w} \int_0^{\sigma_w} \sigma_{xy} \cdot \frac{dv_x}{dy} \, d\sigma_{xy} \quad (2.32)$$

Für ein "Newtonsches" Medium mit

$$\frac{dv_x}{dy} = \frac{\sigma_{xy}}{\eta_0} \quad (2.33)$$

ergibt sich damit ein Zusammenhang zwischen der Schergeschwindigkeit D_S an der Düsenwand mit

$$D_S = \frac{\sigma_w}{\eta_0} \quad (2.34)$$

und dem Volumendurchsatz der Form:

$$D_S = - \frac{6 \cdot Q_S}{b \cdot h^2} \quad (2.35)$$

Analog zur Strömung durch Kapillaren kann bei Nicht-Newton-schen Medien die tatsächliche Schergeschwindigkeit an der Schlitzwand q_{wS} gefunden werden zu:

$$q_{wS} = D_S \left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3} n \right] \quad (2.36)$$

mit

$$n = \frac{d \log(-D_S)}{d \log(-\sigma_w)} \quad (2.37)$$

Für die wahre Viskosität η gilt somit:

$$\eta = \frac{\sigma_w}{q_{wS}} \quad (2.38)$$

Einfluß der endlichen Spaltbreite

Im realen Fall tritt beim Fließen durch rechteckige Düsen mit endlicher Spaltbreite b bei wandhaftenden Medien eine in y - und z -Richtung ausgeprägte Geschwindigkeitsverteilung auf. Dies zeigt schematisch Abb. 14. Die Nulllage des kartesischen Koordinatensystems (x, y, z) ist hierbei in der Mitte der Querschnittsfläche des Spaltes angebracht.

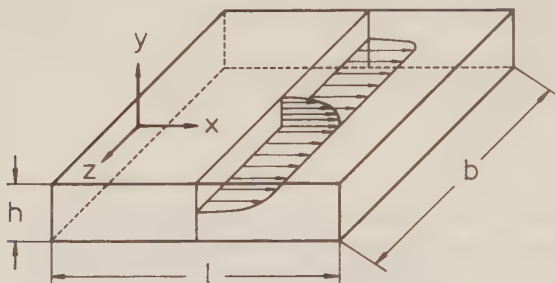


Abb.14: Dreidimensionales Strömungsfeld bei endlicher Spaltbreite b

Das Kräftegleichgewicht in x -Richtung ist bei dreidimensionaler Betrachtung gegeben durch (Trägheits- und Volumenkräfte vernachlässigt):

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} = 0 \quad (2.39)$$

Bei endlicher Spaltbreite b ist die Geschwindigkeit des Fluids in x -Richtung u_x eine Funktion von y und z :

$$u_x = u_x(y, z)$$

Der Geschwindigkeitsgradient in y - und in z -Richtung ist

bei "Newtonschen" Medien definiert als

$$\frac{\partial u_x}{\partial y} = \frac{\sigma_{xy}}{\eta_0} \quad (2.40)$$

und

$$\frac{\partial u_x}{\partial z} = \frac{\sigma_{xz}}{\eta_0} \quad (2.41)$$

Mit diesen Beziehungen und durch Ersetzen von $\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x}$ durch $\frac{\Delta p}{1}$ wird Gl. (2.39) zu:

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} = - \frac{\Delta p}{\eta_0 l} \quad (2.42)$$

Die Lösung dieser linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung kann aufgrund der bestehenden Analogie zu der Verwölbungsfunktion eines tordierten rechteckigen Stabes nach [9] erhalten werden:

$$u_x = \frac{4 \cdot h^2}{\eta_0 \pi^3} \cdot \frac{\Delta p}{l} \sum_{n=1,3,5}^{\infty} \frac{(-1)^{(n-1)/2}}{n^3} \cdot \left[1 - \frac{\cosh (n\pi z/h)}{\cosh (n\pi b/2h)} \right] \cdot \cos \frac{n\pi y}{n} \quad (2.43)$$

Diese Lösung erfüllt die Bedingung der Wandhaftung des Fluids, da für $y = \pm h/2$ bzw. für $z = \pm b/2$ die Geschwindigkeit des Mediums u_x jeweils Null wird.

Mit Gl. (2.43) kann die Geschwindigkeitsverteilung in y - und in z -Richtung bei vorgegebener Düsengeometrie numerisch berechnet werden. Das Ergebnis für die von uns verwendete Schlitzquerschnittsfläche ($b = 11 \text{ mm}$; $h = 1 \text{ mm}$) zeigt Abb. 15, in der der Verlauf von u_x über einem Viertel der Querschnittsfläche perspektivisch aufgetragen ist.

Die in der Mitte des Spaltes ($z = 0$) ausgeprägte parabolische Geschwindigkeitsverteilung in y -Richtung, wird mit Annäherung der z -Koordinate an die Spaltbegrenzung zunehmend gestört.

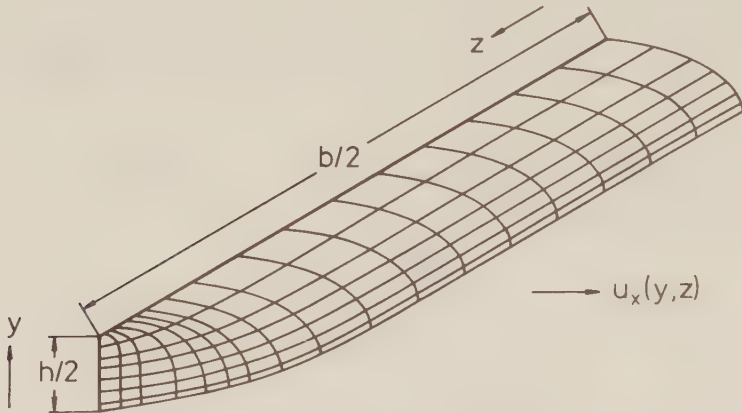


Abb.15: Geschwindigkeitsverteilung eines "Newtonschen" Fluids über einem Viertel des Spaltquerschnitts, berechnet nach Gl.(2.43).

Differenziert man Gl. (2.43) nach y bzw. nach z , erhält man für die Schubspannungen σ_{xy} bzw. σ_{xz} :

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} &= \eta_0 \frac{\partial u_x}{\partial y} = \\ &= -\frac{4h}{\pi^2} \cdot \frac{\Delta p}{1} \sum_{n=1,3,5}^{\infty} \frac{(-1)^{(n-1)/2}}{n^2} \cdot \left[1 - \frac{\cosh(n\pi z/h)}{\cosh(n\pi b/2h)} \right] \cdot \sin \frac{n\pi y}{h} \quad (2.44)\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}\sigma_{xz} &= \eta_0 \cdot \frac{\partial u_x}{\partial z} = \\ &= -\frac{4h}{\pi^2} \cdot \frac{\Delta p}{1} \sum_{n=1,3,5}^{\infty} \frac{(-1)^{(n-1)/2}}{n^2} \cdot \left[\frac{\sinh(n\pi z/h)}{\sinh(n\pi b/2h)} \right] \cdot \cos \frac{n\pi y}{h} \quad (2.45)\end{aligned}$$

Mit diesen Beziehungen lassen sich die Wandschubspannungsverteilungen an den Begrenzungsflächen des Spaltes berechnen.

Abb. 16 zeigt den Verlauf der Schubspannung an der Düsenwand

$$S_{w1} = - \frac{\pi^2 \cdot l}{4h \cdot \Delta p} \cdot (\sigma_{xy})_{y=\frac{h}{2}}$$

für $y = h/2$ über der halben Spaltbreite berechnet nach Gl.(2.44). Der in der Mitte des Spaltes ($z = 0$) ausgebildete horizontale

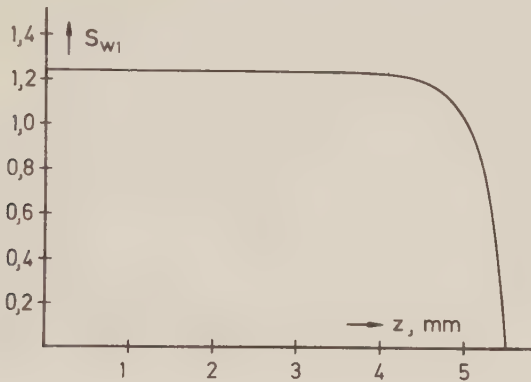


Abb.16: Verlauf der Wandschubspannung über der halben Spaltbreite

Grenzwert fällt ab $z = 4$ mm stark gegen Null ab. Der Wert, den man nach Gl. (2.44) für die Wandschubspannung bei $z = 0$ erhält, ist abhängig von der Anzahl der Terme, die bei der Reihenentwicklung berücksichtigt werden. Der in Abb. 16 gezeigte Verlauf von S_{w1} wurde durch Summation der ersten 30 Terme erhalten. Für $n \rightarrow \infty$ erreicht die Wandschubspannung bei $z = 0$ den maximalen Wert von

$$S_{w1} = - \frac{4h}{\pi^2} \cdot \frac{\Delta p}{l} \cdot \frac{\pi^2}{8} = \sigma_w$$

und ist damit identisch mit der nach Gl. (2.29) gegebenen Wandschubspannung.

In Abb. 17 ist der nach Gl. (2.45) berechnete Verlauf der Wandschubspannung

$$S_{w2} = - \frac{\pi^2 \cdot l}{4h\Delta p} (\sigma_{xz})_{z=b/2}$$

für $z = b/2$ über der halben Spalthöhe aufgetragen.

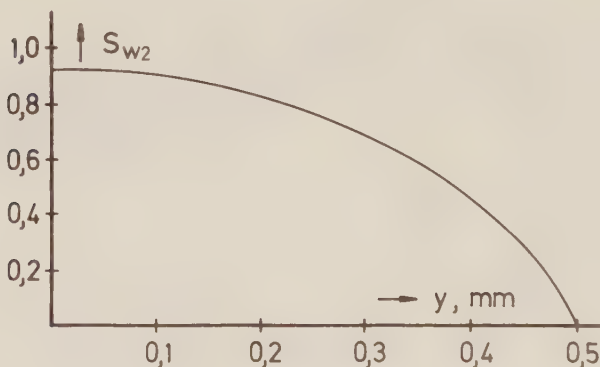


Abb. 17: Verlauf der Wandschubspannung über der halben Spalthöhe

Die Verteilung von S_{w2} über der Spalthöhe zeigt einen gekrümmten Abfall vom Maximalwert bei $y = 0$ bis zu $S_{w2} = 0$ bei $y = h/2$. Der in der Spaltmitte erreichte maximale Wert ist kleiner als der entsprechende Wert der Wandschubspannung S_{w1} bei $z = 0$.

Ein Vertauschen von b und h in den Gl.(2.44) und (2.45) führt verglichen mit den in den Abb. 16 und 17 gezeigten Ergebnissen zu asymmetrischen Resultaten. Dies zeigt, daß die Lösung der Differentialgleichung (2.42) gemäß Gl.(2.43) nur sinnvoll unter der Maßgabe $b > h$ ist.

Durch doppelte Integration der Strömungsgeschwindigkeit $u_x(y,z)$ über die Schlitzbreite und die Schlitzhöhe erhält man den Volumendurchsatz V_s :

$$V_s = \int_{-b/2}^{+b/2} \int_{-h/2}^{+h/2} u_x \, dy \, dz =$$

$$= \frac{8b \cdot h^3}{\pi^4 \eta_0} \cdot \frac{\Delta p}{1} \sum_{n=1,3,5}^{\infty} \frac{1}{n^4} \left[1 - 2 \cdot \frac{h}{n\pi b} \cdot \tan h \left(n\pi b / 2h \right) \right] \quad (2.46)$$

Für ein "Newtonsches" Fluid ist mit dieser Beziehung ein direkter Vergleich zwischen zwei- und dreidimensionaler Betrachtungsweise möglich.

Mit Gl.(2.34) wird der Volumendurchsatz Q_s für $b \gg h$ zu:

$$Q_s = \frac{1}{12\eta_0} \cdot b \cdot h^3 \cdot \frac{\Delta p}{1} \quad (2.47)$$

In Abb. 18 ist der Quotient V_s/Q_s berechnet nach Gl. (2.46) und Gl.(2.47) gegen das Breiten-Höhenverhältnis des Spaltes aufgetragen.

Mit zunehmendem b/h Verhältnis wird der Unterschied zwischen beiden Berechnungsmethoden kleiner, jedoch für "übliche"

b/h Werte (9 - 12) nicht vernachlässigbar. Bei unserer

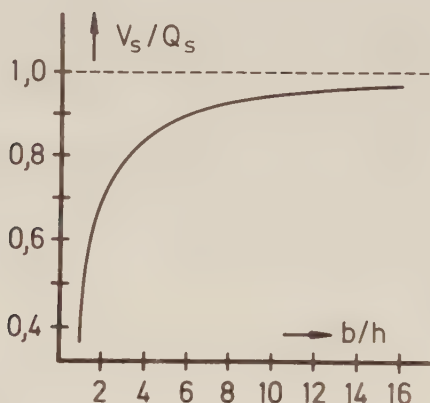


Abb.18: Abweichungen der Volumendurchsätze, berechnet nach Gl.(2.46) und Gl.(2.47) vom Breiten-Höhenverhältnis

Schlitzgeometrie liegt die Abweichung bei ca. 5,8 %. Die Viskositätsbestimmung aus den Meßgrößen Volumendurchsatz und Druckgradient liefert somit bei "Newtonschen" Medien unter der Annahme endlicher Spaltbreite um 5,8 % zu niedrige Viskositätswerte.

Bei Materialien mit "Nicht-Newtonschem" Fließverhalten, bei denen die Viskosität auch von der Schergeschwindigkeit abhängig ist, wird die Differentialgleichung (2.42) nichtlinear und damit nur schwer lösbar. Aus diesem Grund kann die Abweichung zwischen zwei- und dreidimensionaler Betrachtungsweise an dieser Stelle nicht explizit genannt werden. Da jedoch strukturviskose Polymerschmelzen im Vergleich zu "Newtonschen" Fluiden keine parabelförmige, sondern eine pfropfenförmige Geschwindigkeitsverteilung zeigen, wird der auftretende Fehler kleiner als bei "Newtonschen" Medien sein.

2.2.5 Druckgradient über der Düsenlänge

Für die Bestimmung der tatsächlichen Viskosität wurde über der Schlitzlänge ein konstanter Druckgradient vorausgesetzt. Bei Strömungen von Polymerschmelzen durch Düsen treten jedoch, bedingt durch zwei Effekte, keine linearen Druckgefälle über der gesamten Düsenlänge auf.

Im Bereich des Düseneinlaufes ist die Strömung des Fluids durch die Querschnittänderung von Düsenvorlauf und Düse gestört. Erst nach Durchfließen der sog. "rheologischen Einlauflänge" kann von einer vollentwickelten Strömung ausgegangen werden. Die Länge dieser Einlaufstrecke ist im wesentlichen abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit der Schmelze und ihren viskoelastischen Eigenschaften, sowie vom Querschnittsverhältnis von Düsenvorlauf zur Düse. Im Vergleich zur vollentwickelten Strömung rufen die energiedissipierenden Strömungsvorgänge im Bereich der Einlauflänge einen höheren Druckabfall hervor.

Bedingt durch die entropie-elastischen Eigenschaften der Kunststoffschmelze weist der aus der Düse austretende Strang eine größere Querschnittsfläche als die Düse auf. Die physikalische Ursache dieser Strangaufweitung ist die Zurückbildung der im Düseneinlauf der Schmelze aufgeprägten elastischen Dehnung. Der durch die Strangaufweitung hervorgerufene Austrittsdruckverlust hängt wegen der Zeitabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von der Strömungsgeschwindigkeit und der Länge der Düse ab.

Die beiden beschriebenen Effekte sind aus Abb. 19 ersicht-

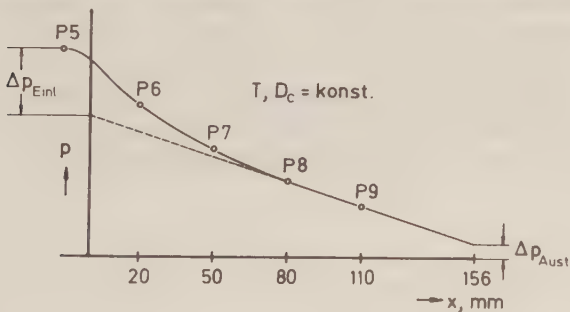


Abb.19: Schematisches Druckprofil über der Schlitzlänge

lich, in der das Druckprofil im Düsenvorlauf (P5) und über der Schlitzlänge (P6-P9) bei konstanter Schergeschwindigkeit und Temperatur schematisch aufgetragen ist.

Lineares Druckprofil über der Düsenlänge

Da sich die Lage der Druckgeber P6 und bei höheren Schergeschwindigkeiten auch die Position von P7 noch innerhalb der Einlaufänge befindet, sollte eine Linearisierung des Druckprofils in x-Richtung durch eine Gerade der Form:

$$p(l) = a + b \cdot (l-x) \quad (2.48)$$

durch die Meßpunkte der Druckmeßfühler P8 und P9 vorgenommen werden.

Dabei ist b gleich dem Druckgradienten und a gleich dem Austrittsdruckverlust $\Delta p_{\text{Aust.}}$.

Den Einlaufdruckverlust erhält man dann zu:

$$\Delta p_{\text{Einl.}} = P5 - a - b \cdot (l-x) \quad (2.49)$$

Somit gilt für den Gesamtdruckverlust $\Delta p_{\text{Verl.}}$:

$$\Delta p_{\text{Verl.}} = \Delta p_{\text{Einl.}} + \Delta p_{\text{Aust.}} = P5 - b \cdot (l-x) \quad (2.50)$$

Beim Kapillarviskosimeter ist eine direkte Messung des Druckprofils über der Düsenlänge vor allem bei kleinen Düsendurchmessern nur schlecht durchführbar. Die Kenntnis des Druckunterschiedes zwischen P5 und dem Atmosphärendruck bei Austritt des Materials (s. Abb.19) allein genügt nicht, um eine Aussage über den tatsächlichen Druckgradienten in der Kapillare machen zu können. Nach dem von Bagley [10] vorgeschlagenen Korrekturverfahren läßt sich jedoch eine Trennung des linearen Druck-

gradienten vom Gesamtdruckverlust $\Delta p_{\text{ges.}}$ vornehmen. Da der Gesamtdruckverlust bei gleichem Durchsatz (Schergeschwindigkeit) und gleichem Düsendurchmesser nicht von der Düsenlänge abhängen soll, kann durch Messungen mit verschiedenen l/R -Verhältnissen der für die Berechnung der Wandschubspannung notwendige tatsächliche Druckunterschied bestimmt werden. In der Abb. 20 wird die Korrekturmethode für die Messung von drei verschiedenen l/R -Verhältnissen deutlich gemacht.

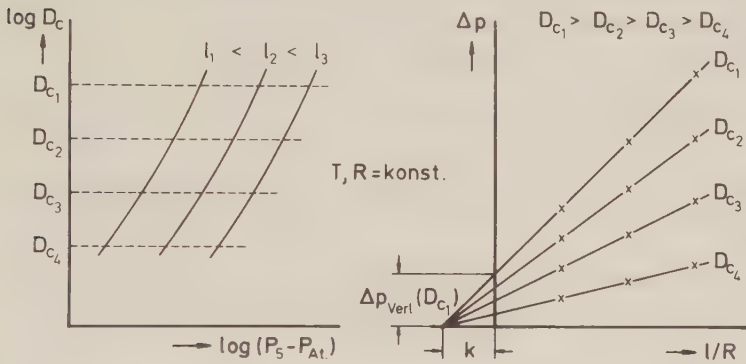


Abb. 20: Bagley-Korrektur

Die für die verschiedenen Düsenlängen in logarithmisch äquidistanten Schergeschwindigkeitsabständen ermittelten Druckunterschiede werden linear über den l/R -Verhältnissen mit der Schergeschwindigkeit als Parameter aufgetragen. Es ergeben sich Geraden, deren Schnittpunkte mit Ordinate und Abszisse den bei der jeweiligen Schergeschwindigkeit auftretenden Gesamtdruckverlust bzw. die reduzierte Länge k , um die die Kapillare aufgrund des Druckverlustes länger scheint, liefern.

Zur Berechnung der wahren Wandschubspannung nach Gl.(2.18) muß demnach die Druckdifferenz Δp um $\Delta p_{\text{Verl. (Dc)}}$ vermindert werden. Man erhält somit:

$$\sigma_{wC} = -(\Delta p - \Delta p_{\text{Verl.}}) \cdot \frac{R}{2l} \quad (2.51)$$

Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Viskosität

Bei der Linearisierung des Druckabfalls über der Schlitzlänge gemäß Gl.(2.48) wird die druckbedingte Viskositätsänderung nicht berücksichtigt. Beschreibt man hingegen das gemessene Druckprofil in x-Richtung durch eine Parabel der Form:

$$p(x) = a + b \cdot (1-x) + c \cdot (1-x)^2 \quad (2.52)$$

kann nach [11] die Druckabhängigkeit der Viskosität durch die Bestimmung der Koeffizienten b und c näherungsweise ermittelt werden.

Hierzu geht man von einer exponentiellen Druckabhängigkeit der Viskosität bei konstanter Schergeschwindigkeit aus:

$$\eta(p,D) = \eta^0(D) \cdot e^{\alpha p} \quad (2.53)$$

mit

α ... Druckkoeffizient
 $\eta^0(D)$... Viskosität bei hydrostatischem Druck
 null

Aus Gl.(2.29) für unendliche Spaltbreite b und mit

$$\sigma_{wC} = D \cdot \eta^0(D)$$

erhält man zwischen Druckgradient $\partial p / \partial x$ und Wandschubspannung

bei hydrostatischem Druck null σ_w folgenden Zusammenhang:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = - \frac{2}{h} \cdot \sigma_w \cdot e^{\alpha p} \quad (2.54)$$

Die Integration über dem Druckverlauf liefert dann:

$$\frac{2\sigma_w}{h} \cdot (1-x) = \int_{p_{Aust.}}^{p(x)} e^{-\alpha p} dp \quad (2.55)$$

Da $\alpha \cdot p_{Aust.} \ll 1$ ergibt sich durch Verwendung der Näherung

$$e^{-\alpha p_{Aust.}} = 1 - \alpha p_{Aust.}$$

für den Druckverlauf in x-Richtung:

$$p(x) = - \frac{1}{\alpha} \cdot \ln \left\{ 1 - \alpha \left[p_{Aust.} + \frac{2}{h} \cdot \sigma_w \cdot (1-x) \right] \right\} \quad (2.56)$$

Diese Gleichung läßt sich als logarithmische Reihenentwicklung darstellen, bei der hier nur die ersten beiden Terme Berücksichtigung finden sollen. Man erhält somit:

$$p(x) = p_{Aust.} + \frac{2\sigma_w}{h} \cdot (1-x) + \frac{\alpha}{2} \cdot \left[p_{Aust.} + \frac{2\sigma_w}{h} \cdot (1-x) \right]^2 \quad (2.57)$$

Unter Vernachlässigung des Austrittsdruckverlustes gegenüber $\frac{2\sigma_w}{h}$ 1 ergeben sich durch Koeffizientenvergleich in den Gl. (2.52) und (2.57) folgende Beziehungen:

$$a = p_{Aust.}$$

$$b = \frac{2\sigma_w}{h} \quad (2.58)$$

$$c = \frac{\alpha}{2} \cdot \left(\frac{2\sigma_w}{h} \right)^2$$

Der Druckkoeffizient α läßt sich somit direkt aus den Koeffizienten b und c bestimmen zu:

$$\alpha = \frac{2c}{b^2} \quad (2.59)$$

2.2.6 Temperaturfeld beim Durchströmen von Düsen

Für das Temperaturfeld eines inkompressiblen, stationär laminar fließenden Mediums in einer Düse mit Kreisquerschnitt gilt folgende partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$\rho \cdot c \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \lambda \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \sigma_{rz} \frac{\partial v_z}{\partial r} \quad (2.60)$$

Dabei sind

- ρ ... Dichte
- c ... spezifische Wärme
- λ ... Wärmeleitfähigkeit des Fluids.

Der linke Teil der Gleichung stellt die zeitliche lokale Temperaturänderung und den konvektiv in Strömungsrichtung abgeführten Wärmeanteil dar. Der rechte Teil setzt sich aus dem Wärmeleitungsanteil in radialer und axialer Richtung und der durch Scherung entstehenden Wärmedissipation zusammen.

Betrachtet man die Strömung eines Newtonschen Fluids im stationären Fall ($\frac{\partial T}{\partial t} = 0$) kann wegen $T = T(r, z)$ Gl. (2.60) noch immer nicht geschlossen analytisch gelöst werden. Um dennoch eine Abschätzung der entstehenden Temperaturerhöhung beim Durchfließen von Düsen vornehmen zu können, soll hier weiter angenommen werden, daß sich nach einer bestimmten Einlaufänge ein Gleichgewicht zwischen radialer Wärmeleitung und Wärmedissipation einstellt und somit sich die Temperatur bei Vorliegen dieses Gleichgewichtes in Strömungsrichtung nicht mehr ändert. Dies bedeutet, daß konvektiv in z -Richtung keine Wärme mehr abgeführt

wird ($\rho c v_z \partial T / \partial z = 0$) und damit auch der Anteil der Wärmeleitung in z-Richtung ($\lambda \partial T / \partial z$), der überdies bei polymeren Fluiden immer kleiner als der konvektive Anteil ist, vernachlässigt werden kann. Unter diesen Annahmen vereinfacht sich Gl.(2.60) zu:

$$\lambda \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) = - \eta_o \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} \right)^2 \quad (2.61)$$

Die radiale Geschwindigkeitsverteilung eines "Newtonschen" Mediums in einer Kapillare ist im isothermen Fall gegeben durch:

$$v_z(r) = - \frac{R^2}{4\eta_o} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (2.62)$$

Die Ableitung der Geschwindigkeit nach r wird somit:

$$\frac{\partial v_z(r)}{\partial r} = \frac{1}{2\eta_o} \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right) r \quad (2.63)$$

Wir verwenden diesen Ausdruck näherungsweise auch in Gl. (2.61) und erhalten:

$$\lambda \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = - \frac{1}{4\eta_o} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right)^2 \cdot r^3 \quad (2.64)$$

Für den Fall der isothermen Wand (Temperatur T_w) kann die radiale Temperaturänderung $T(r) - T_w$ durch zweifache Integration von Gl.(2.64) mit den Integrationskonstanten

$$c_1 = 0 \quad \text{wegen} \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{für} \quad r=0$$

und

$$c_2 = T_w + \frac{1}{64\eta_o\lambda} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right)^2 \cdot R^4 \quad \text{wegen} \quad T(r)_{r=R} = T_w$$

bestimmt werden:

$$T(r) - T_w = \frac{R^4}{64\eta_o\lambda} \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right)^2 \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^4 \right] \quad (2.65)$$

Analog zur Kapillargeometrie ist für die Schlitzgeometrie unter der Annahme "unendlicher" Spaltbreite mit der Geschwindigkeitsverteilung in y-Richtung eines Newtonschen Mediums

$$v_x(y) = \frac{1}{2\eta_0} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) \cdot \left[y^2 - \left(\frac{h}{2} \right)^2 \right] \quad (2.66)$$

das Temperaturfeld $T(y) - T_w$ im stationären Zustand gegeben durch:

$$T(y) - T_w = \frac{1}{12\eta_0 \lambda} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)^2 \cdot \left[\left(\frac{h}{2} \right)^4 - y^4 \right] \quad (2.67)$$

Bei bekannter Wärmeleitfähigkeit und Viskosität des Fluids bei der Meßtemperatur $T = T_w$ kann somit aus den gemessenen Druckgradienten die in der Mitte der jeweils verwendeten Düsengeometrie ($r=0$; $y=0$) auftretende maximale Temperaturerhöhung im stationären Zustand bei isothermer Wand berechnet werden.

Die so ermittelten maximalen Temperaturerhöhungen sind jedoch ohne Kenntnis der zeitlichen Einstellung eines stationären Zustandes wenig aussagekräftig.

Die Bestimmung der zeitlichen Änderung der Temperatur beim Durchströmen der Düsen bis zum Eintreten der Stationarität kann jedoch aus Gl. (2.60) nur durch ein numerisches Integrationsverfahren erfolgen.

Dennoch läßt sich nach Winter [12] eine grobe Abschätzung der Einstellzeit des stationären Gleichgewichtszustandes durchführen.

Hierzu wird eine dimensionslose Kenngröße, die sog. Graetzzahl Gz eingeführt, die als Verhältnis der Zeit, die zum Temperaturengleich infolge Wärmeleitung quer zur Strömungsrichtung benötigt wird, zur mittleren Verweilzeit des Mediums in der Düse gedeutet werden kann:

$$Gz = \frac{\bar{v} \cdot f^2}{a \cdot l} \quad (2.68)$$

Dabei sind:

$\bar{v}$... mittlere Strömungsgeschwindigkeit
des Fluids in der Düse

$\bar{\alpha}$... mittlere Temperaturleitfähigkeit

f ... r bei Kapillare; $h/2$ bei Schlitz

l ... Länge der Düse

Mit der zusätzlichen Definition einer dimensionslosen Koordinate Z mit

$$Z = \frac{z}{l} \cdot \frac{1}{Gz} \quad \text{für Kapillare} \quad (2.69)$$

und

$$Z = \frac{x}{l} \cdot \frac{1}{Gz} \quad \text{für Schlitz} \quad (2.70)$$

läßt sich die Entwicklung der Temperatur längs des Strömungskanals in Relation zum vollentwickelten Temperaturfeld beschreiben.

Die Berechnungen von Winter zeigen, daß sich für verschiedene Düsengeometrien trotz Variation der Randbedingungen (Wärmeübergang der Schmelze zur Düsenwand, Druck- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität, Wärmedissipation) ein vollentwickeltes Temperaturfeld immer nach einer Einlauflänge Z im Bereich von $0,5 < Z < 2$ einstellt. Mit dieser Angabe läßt sich durch Berechnung der Graetzzahl die minimal nötige Einlauflänge ($Z = 0,5$) für ein stationäres Temperaturfeld in der Schlitz- und Kapillarströmung abschätzen.

Eine übersichtsmäßige Zusammenstellung von berechneten mittleren isothermen Temperaturerhöhungen im Strömungskanal des Schlitz- und Kapillarviskosimeters mit Angabe der minimalen Einlauflänge ist für drei Temperaturen und jeweils drei konstanten Schergeschwindigkeiten q_w in Tab.4 wiedergegeben.

Aus den angegebenen Viskositätswerten, die bei den konstanten Schergeschwindigkeiten der Abb.51 entnommen werden, wurde dabei auf die für die jeweilige Düsengeometrie benötigte Druckdifferenz Δp zurückgerechnet (Gl. 2.18 und 2.29).

Zur Bestimmung der Graetzzahl wurde die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Fluids nach folgenden Beziehungen berechnet:

$$\text{Schlitz: } \bar{v} = \frac{2}{3} v_{\max} = - \frac{1}{12\eta} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) \cdot h^2 \quad (2.71)$$

$$\text{Kapillare: } \bar{v} = \frac{1}{2} v_{\max} = - \frac{1}{8\eta} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) \cdot R^2 \quad (2.72)$$

Die mittlere Temperaturleitfähigkeit $\bar{a}$ mit

$$\bar{a} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (2.73)$$

wurde bei allen Berechnungen als konstant angenommen. Die Wärmeleitfähigkeit λ und die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p wurden durch Extrapolation zu höheren Temperaturen von Meßergebnissen im Glas-Kautschuk-Übergang und im gummielastischen Plateau [13, 14] erhalten zu:

$$\begin{aligned} \lambda &= 0,18 \text{ W/mK} \\ c_p &= 2,5 \text{ kJ/kg K} \end{aligned}$$

Die Dichte des Fluids wurde ebenfalls konstant mit

$$\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$$

angesetzt.

Die in Tab. 4 aufgeführten berechneten mittleren Temperaturerhöhungen bei isothermer Wand zeigen eine deutliche Zunahme mit zunehmender Schergeschwindigkeit und abnehmender Temperatur. Da mit steigender Temperaturerhöhung auch eine drastische Zunahme der Einlaufänge zum stationären Temperaturfeld verbunden ist, kommen die bei den höchsten Schergeschwindigkeiten berechneten Temperaturzunahmen nicht voll zum Tragen. Dennoch sind die unter Annahme einer linearen Temperaturzunahme über der Düsenlänge am Ende der jeweiligen Düse zu erwartenden Temperaturerhöhungen nicht mehr zu vernachlässigen und sollten bei der Wertung der Meßergebnisse berücksichtigt werden.

Tab. 4 : Temperaturerhöhung bei Strömung durch Schlitz und Kapillare (Länge 100 mm)
für isotherme Wand

$T_w, ^\circ\text{C}$	α_w, s^{-1}	η, Pas	Schlitz			Kapillare		
			$\Delta p, \text{bar}$	$\bar{\Delta}$ isoth., K	$\frac{\bar{\Delta}}{l}(Z=0,5)$	$\Delta p, \text{bar}$	$\bar{\Delta}T$ isoth., K	$\frac{\bar{\Delta}}{l}(Z=0,5)$
210	100	812	254	0,75	0,18	325	0,56	0,22
	500	225	351	5,2	0,93	450	3,9	1,09
	1500	84	393	17,5	2,8	504	13,1	3,3
250	100	464	145	0,43	0,18	186	0,32	0,22
	500	150	234	3,5	0,93	300	2,6	1,09
	1500	64	300	13,4	2,8	384	10,0	3,3
290	100	258	80	0,24	0,18	103	0,18	0,22
	500	95	148	2,2	0,93	190	1,65	1,09
	1500	48	225	10,0	2,8	288	7,5	3,3

3. Probenherstellung und molekulare Charakterisierung des Probenmaterials

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten amorphen Polymeren handelt es sich um ein Polystyrol der Typenbezeichnung PS N 7000, das uns von der Fa. Hoechst freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde. Dieses ataktische Polystyrol, das im großtechnischen Maßstab durch radikalische Polymerisation in Masse hergestellt wurde, enthält nach Herstellerangaben außer geringen Mengen an Fließmittel (Weißöl) keine weiteren Zusätze.

Zur Herstellung der Probekörper für das dynamische Viskosimeter wurde das granulatförmige Ausgangsmaterial in einer mit Teflonfolie ausgelegten Metallwanne zunächst fünf Stunden bei ca. 150°C unter Vakuum vorverdichtet. Nach dem Abkühlen wurde das Material ebenfalls unter Vakuum bei ca. 190°C fünf Stunden aufgeschmolzen. Während des Aufschmelzvorganges sorgte ein geringer mechanischer Druck auf die Materialoberfläche für ein gutes Zusammenfließen. Mit dieser Methode gelang es, blasenfreie Blöcke ohne erkennbare thermische Schädigung (Gelbfärbung) herzustellen.

Die endgültige Probengeometrie (Hohlzylinder mit Länge 60 mm und Vollzylinder mit Länge 30 mm) entstand durch Bearbeitung auf einer Drehbank. Bis zur Messung wurden die vorgefertigten Probekörper in einem Exsikator unter Vakuum gelagert. Aufgrund der ausgeprägten Abhängigkeit der Eigenschaften polymerer Schmelzen von Molekularmasse und Molekularmassenverteilung, wurde auf eine möglichst genaue molekulare Charakterisierung des Probenmaterials besonderer Wert gelegt. Mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie lassen sich sowohl Zahlen- und Gewichtsmittelwert der Molmasse, als auch die Verteilungsfunktion erfassen. Die Resultate der GPC-Messungen an PS N 7000 wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. Höcker, Bayreuth zur Verfügung gestellt. Als Ergänzung hierzu wurden an unserem Institut [15] osmometrische und Lichtstreuexperimente durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie

Die GPC-Methode beruht auf einer Diffusion von Polymermolekülen in Kapillarrohrhöhlen eines porösen Stoffes, der in Form eines Gels zur Füllung einer Kolonne verwendet wird. Nach der Aufgabe einer verdünnten Polymerlösung (hier 0,5 %ige Lösung von PS N 7000 in Tetrahydrofuran) auf eine Kolonne mit bekannten Porenwerten, wird das Elutionsvolumen der austretenden Lösung v_e von einer gewünschten Anzahl von Fraktionen i bestimmt. Die Konzentration des Polymeren in der Fraktion i $c(M_i)$ wird mit einem Differentialrefraktometer gemessen. Da die Abhängigkeit der Molmasse M_i vom Elutionsvolumen v_e nicht genau bekannt ist, werden an jeder Fraktion Lichtstreuexperimente mit einer Kleinwinkellaserapparatur durchgeführt. Mit dieser Methode lassen sich die Absolutwerte der Molmassen in den einzelnen Fraktionen genau ermitteln (eine ausführliche Beschreibung des gesamten Meßvorgangs kann bei [16] gefunden werden). Eine schematische Darstellung der so erhaltenen Zusammenhänge zwischen Konzentration, bzw. dem Logarithmus der Molekularmasse und Elutionsvolumen ist aus Abb. 21 ersichtlich.

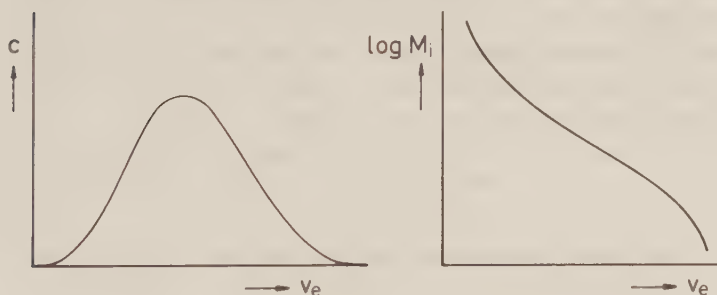


Abb.21 Geglättete Elutionskurve und Abhängigkeit des Logarithmus der Molekularmasse vom Elutionsvolumen.

Die Abhängigkeit der Konzentration $c(M_i)$ vom Logarithmus der Molekularmasse M_i ist für PS N 7000 in Abb. 22 wiedergegeben.

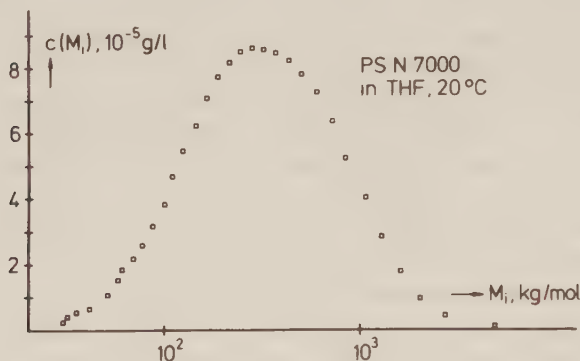


Abb.22: Abhängigkeit der Konzentration von $\log M_i$

Da die gemessenen Elutionsvolumina der i -Fraktionen näherungsweise konstant sind, können Zahlen- und Gewichtsmittelwerte der Molmasse (M_n , M_w) direkt aus den in obiger Abb. gezeigten Meßwerten bestimmt werden. Für gleiche Elutionsvolumina Δv ist unter der Annahme eines für alle Volumina konstanten Proportionalitätsfaktors zwischen Konzentration und dem Signal des Differentialrefraktometers die Masse m_i an Polymeren in der Fraktion i direkt proportional zur Konzentration $c(M_i)$:

$$m_i = \text{konst} \cdot c(M_i) \cdot \Delta v \quad (3.1)$$

Mit dieser Beziehung lassen sich Zahlen- und Gewichtsmittel der Molmasse berechnen zu:

$$M_n = \frac{\sum m_i}{\sum \frac{m_i}{M_i}} = \frac{\sum c(M_i)}{\sum \frac{c(M_i)}{M_i}} \quad (3.2)$$

$$M_w = \frac{\sum m_i \cdot M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum c(M_i) \cdot M_i}{\sum c(M_i)} \quad (3.3)$$

Die für PS N 7000 so errechneten Mittelwerte sind:

$$M_n = 182 \text{ kg/mol und } M_w = 385 \text{ kg/mol}$$

Die Uneinheitlichkeit U als Maß für die Verteilungsbreite mit

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad (3.4)$$

ergibt einen Wert von $U = 1,12$

Eine gute Beschreibungsmöglichkeit der gesamten Molmassenverteilungsfunktion $w(M)$ liefert die logarithmische Normalverteilung [17] mit:

$$w(M) = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{M} \cdot e \left[- \frac{1}{\beta^2} \left(\ln \frac{M}{M_o} \right)^2 \right] \quad (3.5)$$

Die Parameter M_o und β stehen dabei mit den Mittelwerten der Molmasse wie folgt in Beziehung:

$$M_n = M_o \cdot e^{-\beta^2/4} \quad (3.6)$$

und

$$M_w = M_o \cdot e^{\beta^2/4}$$

Für M_o und β gilt demnach:

$$M_o = \sqrt{M_w \cdot M_n} \quad (3.7)$$

und

$$\beta = \sqrt{2 \cdot \ln (M_w/M_n)}$$

In Abb. 23 ist neben der Molmassenverteilungsfunktion, berechnet nach Gl.(3.5) mit $M_o = 264,7 \text{ kg/mol}$ und $\beta = 1.224$, auch die Häufigkeitsverteilungsfunktion $g(M)$ mit

$$g(M) = w(M) \cdot \frac{M_n}{M} \quad (3.8)$$

gegen den Logarithmus der Molekularmasse aufgetragen.

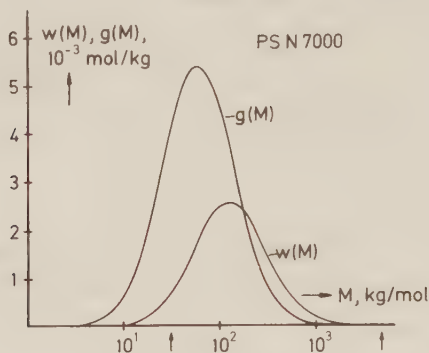


Abb. 23: Berechnete Massen- und Häufigkeitsverteilungsfunktion

Der kleinste und größte durch die Lichtstreuung bei der GPC gemessene Wert der Molekularmasse in den einzelnen Fraktionen ist in dieser Abbildung durch Pfeile auf der Abszisse gekennzeichnet. Die Resultate der GPC-Messung (Konzentration und Molmasse der i Fraktionen) sind im Anhang (Tab.A 1) mit den berechneten Werten der Molmassenverteilungsfunktion und der Häufigkeitsverteilungsfunktion wiedergegeben.

Lichtstreuung und Osmometrie

Zur Kontrolle der aus der GPC-Messung berechneten Werte des Gewichts- und Zahlenmittels der Molmasse wurden bei uns diese Mittelwerte getrennt mit Hilfe der Lichtstreuung und der Osmometrie bestimmt.

Beim Lichtstreuexperiment wird das auf die Polymerlösung fallende Licht konstanter Wellenlänge und Intensität im Winkel δ gestreut. Das Verhältnis der Intensität des gestreuten zur Intensität des einfallenden Lichtes bezogen auf Streuvolumen der Lösung und Abstandsquadrat zwischen Kuvette und Detektor bezeichnet man Raleigh-Verhältnis und wird als Funktion des Streuwinkels gemessen. Nach [18] ergibt sich bei mäßiger Verdünnung und kleinen Knäuelabmessungen gegenüber der Wellenlänge zwischen

M_w und $R(\delta)$ folgender Zusammenhang:

$$\frac{1 + \cos^2 \delta}{2} \cdot K \cdot \frac{c}{R(\delta)} = \frac{1}{M_w} + 2 \cdot B \cdot c + \dots \quad (3.9)$$

Dabei sind:

- c ... Konzentration des Polymeren in der Lösung
- B ... zweiter Viralkoeffizient
- K ... Konstante

Die Konstante K läßt sich aus den Brechungsindizes des Lösungsmittels und der Lösung, dem Brechungsindexinkrement der Lösung und der Wellenlänge des Lichtes im Vakuum bestimmen.

Trägt man in einem sogenannten Zimm-Diagramm die Größe $(1 + \cos^2 \delta) \cdot K \cdot c / R(\delta)$ gegen $\sin^2 (\delta/2) + \chi c$ für verschiedene Konzentrationen und Streuwinkel auf, erhält man durch Extrapolation für $\delta = 0$ und $c = 0$ Geraden, die die Ordinate im gleichen Punkt schneiden. Dieser Achsenabschnitt entspricht dem reziproken Gewichtsmittelwert der Molmasse. Der Proportionalitätsfaktor χ ist frei wählbar und dient lediglich zur Verdeutlichung der Konzentrationsabhängigkeit. In den Abb. 24 und 25 sind die Zimmdiagramme für PS N 7000 in Toluol bei 20°C und in Cyclohexan bei 34°C ge-

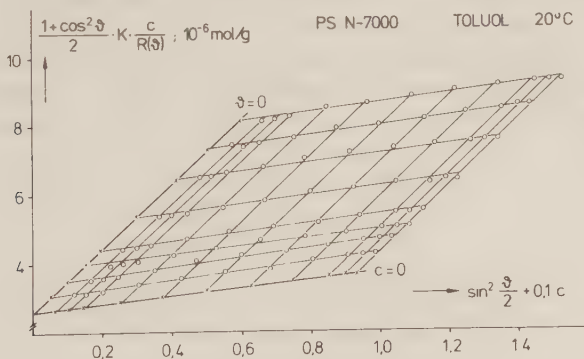


Abb. 24: Zimmdiagramm für PS N 7000 in Toluol

zeigt. Die Messungen für PS in Toluol erstreckten sich auf

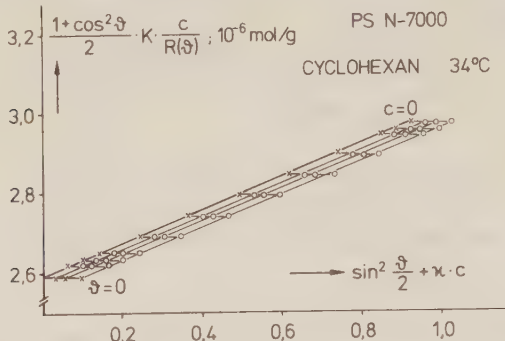


Abb. 25: Zimmdiagramm für PS N 7000 in Cyclohexan

einen Streuwinkelbereich von 30° bis 150° . Die Konzentrationen lagen zwischen $0,53 \text{ kg/m}^3$ und 6 kg/m^3 . Bei PS in Cyclohexan wurden im gleichen Streuwinkelbereich Konzentrationen von $0,33 \text{ kg/m}^3$ bis 2 kg/m^3 vermessen.

Unabhängig von Meßtemperatur und verwendetem Lösungsmittel beträgt das aus dem jeweiligen Achsenabschnitt berechnete Gewichtsmittel der Molmasse etwa 385 kg/mol

Mit Hilfe der Osmometrie kann der Zahlenmittelwert der Molmasse bestimmt werden. Die Bestimmung des Druckunterschiedes zwischen dem in Toluol gelösten Polystyrol und dem reinen Lösungsmittel, die voneinander durch eine semipermeable Membran getrennt sind, wurde bei 37° und drei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Für makromolekulare Stoffe ist der osmotische Druck π durch eine Potenzreihenentwicklung gegeben mit:

$$\pi = RT \cdot \left[\frac{c}{M_n} + Bc^2 + \dots \right] \quad (3.10)$$

mit

R ... Gaskonstante

T ... absolute Temperatur

Der Zahlenmittelwert der Molmasse läßt sich bei Auftragung von π/c gegen c aus dem Achsenabschnitt für $c = 0$ ermitteln. Dies ist in Abb. 26 für PS N 7000 in Toluol bei 37°C aufgezeigt.

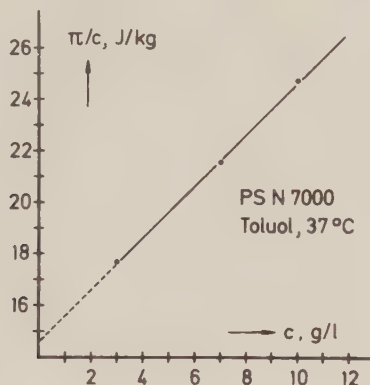


Abb. 26: π/c gegen Konzentration für PS N 7000 in Toluol

Das Zahlenmittel beträgt etwa 177 kg/mol. Die durch GPC, Lichtstreuung und Osmometrie gewonnenen Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5 : Mittelwerte der Molmassen und Uneinheitlichkeit

Bestimmungsmethode	Molmassen, kg/mol		
	M_w	M_n	U
GPC, THF - 20°C	385	182	1,12
Lichtstreuung, Toluol - 20°C	385		
Cyclohexan - 34°C	385		1,17
Osmometrie		177	

4. Meßergebnisse

4.1 Dynamisch-mechanische Eigenschaften

Die Messungen mit Hilfe des dynamischen Viskosimeters an PS N 7000 wurden in einem Kreisfrequenzbereich von $1,56 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} < \omega < 51,2 \text{ s}^{-1}$ in logarithmisch äquidistanten Abständen (Faktor 2) durchgeführt. Der Meßtemperaturbereich von $124,2^\circ\text{C} < T < 290^\circ\text{C}$ war nach unten durch die Wandhaftung des Probenmaterials und nach oben durch Blasenbildung und sichtbare thermische Schädigung der Probe begrenzt. Die isothermen Meßreihen begannen jeweils bei der höchsten Meßfrequenz. Ein Wechsel des Torsionsdrahtes wurde immer dann vorgenommen, wenn die erzwungene Schwingungsamplitude 75 % der Erregeramplitude erreicht hatte. Nach einem Torsionsdrahtwechsel wurde die Meßreihe mit der vorletzten Meßfrequenz fortgesetzt. Die einzelnen isothermen Messungen wurden bis zu dreimal wiederholt. Es ergab sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Resultate.

Zur Bestimmung der tatsächlichen Eintauchlänge des Innenzylinders in der Probe bei der jeweiligen Meßtemperatur wurden die Ergebnisse dilatometrischer Messungen an PS N 7000 [19] verwendet. Den Verlauf des spezifischen Volumens mit der Temperatur im Bereich von 0°C bis 190°C zeigt Abb. 27. Unterhalb

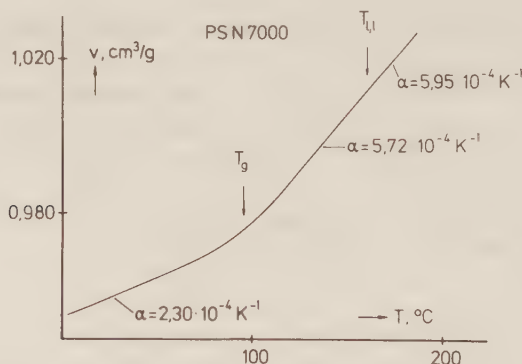


Abb. 27: Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Temperatur

der Glastemperatur T_g ist die Abnahme des spezifischen Volumens v abhängig von der Kühlgeschwindigkeit der Probe im Quecksilberdilatometer. Der in Abb. 27 für $T < T_g$ angegebene kubische Ausdehnungskoeffizient α wurde bei einer Abkühlrate von 18 K/h ermittelt und kann wegen der annähernd gleichen zeitlichen Änderung der Temperatur während des Kühlvorgangs nach dem Aufschmelzen bei der Probenherstellung zur Berechnung der Volumenänderung der Probe für $T < T_g$ verwendet werden. (Die bei der Lagerung der Probe auftretende Volumenrelaxation wird dabei vernachlässigt). Oberhalb der Glastemperatur nimmt der Ausdehnungskoeffizient bei der Fließtemperatur $T_{1,1}$ nochmals geringfügig zu. Für Temperaturen größer 190°C wurde der Verlauf des spezifischen Volumens linear extrapoliert. Der Absolutwert der Dichte als Bezugspunkt wurde mit einem Pygrometer im thermodynamischen Gleichgewicht bei 110°C mit $\rho = 1,0176 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ gemessen.

4.1.1 Moduli und Nachgiebigkeiten

Durch Messung des Amplitudenverhältnisses und des Phasenwinkels können nach Gl. (2.1) und Gl. (2.2) Verlust und Speicherkomponente des Schubmoduls in Abhängigkeit der Kreisfrequenz und der Temperatur bestimmt werden. Da zum einen die Beiträge der Makromoleküle zum Deformationsverhalten temperaturabhängig sind, zum anderen sich die Dichte des Probenmaterials mit der Temperatur ändert, wurden Real- und Imaginärteil des Schubmoduls durch Multiplikation mit einem Faktor $\rho_o T_o / \rho T$ reduziert. Man erhält somit:

$$G'_r(\omega) = G'(\omega) \cdot \frac{\rho_o T_o}{\rho T} \quad (4.1)$$

und

$$G''_r(\omega) = G''(\omega) \cdot \frac{\rho_o T_o}{\rho T} \quad (4.2)$$

Dabei sind ρ die Dichte der Probe bei der absoluten Meßtemperatur T und ρ_o die Dichte bei einer willkürlich gewählten absoluten

Bezugstemperatur T_0 . Die Abnahme des Faktors $\rho_0 T_0 / \rho T$ mit der Temperatur für eine Bezugstemperatur $T_0 = 483,15 \text{ K}$ ist in Abb.28

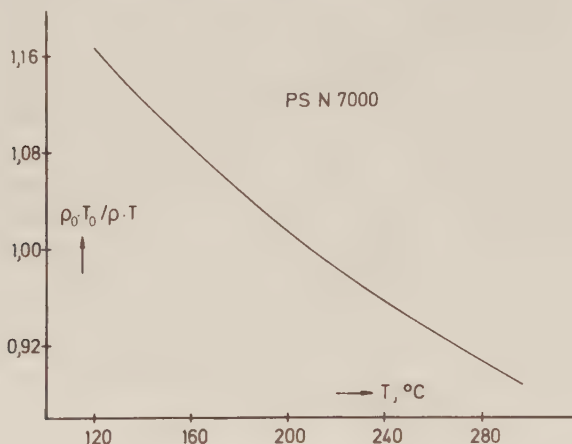


Abb. 28: Verlauf von $\rho_0 T_0 / \rho T$ mit der Temperatur

dargestellt. Im angegebenen Temperaturintervall von 120°C bis 290°C ändert sich der Faktor $\rho_0 T_0 / \rho T$ um ca. 23%. Diese Änderung bewirkt eine deutliche Vertikalverschiebung der Frequenzabhängigkeit der Moduli.

Die nach Gl. (4.1) und (4.2) berechneten reduzierten Moduli sind in den Abb. 29 und 30 doppelt logarithmisch gegen die Kreisfrequenz aufgetragen.

Das Meßgebiet umfaßt das gummielastische Plateau und den Übergang zum Fließgebiet, das bei kleinen Frequenzen und hohen Temperaturen erreicht wird. Im Fließgebiet ist $G'_r(\omega)$ proportional zu ω^2 , während $G''_r(\omega)$ mit der doppelt logarithmischen Steigung 1 mit der Frequenz abfällt. Im Bereich des gummielastischen Plateaus nehmen Speicher- und Verlustkomponente mit fallender Frequenz leicht ab. Bei hohen Frequenzen und niedrigen Temperaturen

ist der Beginn des Glas-Kautschuk-Übergangs im Verlauf von $G''_r(\omega)$

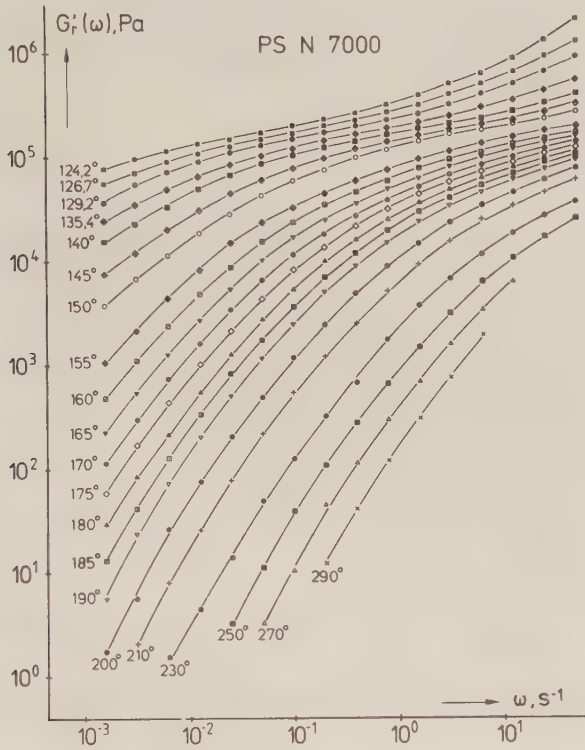


Abb. 29: Reduzierte Speicherkomponente des Schubmoduls als Funktion der Kreisfrequenz.

deutlicher als bei $G'_r(\omega)$ zu erkennen. Die Grenzen der im gesamten Frequenz- und Temperaturbereich gemessenen Moduli lagen bei $10^0 \text{ Pa} < G'_r(\omega) < 2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ und $2 \cdot 10^1 \text{ Pa} < G''_r(\omega) < 4 \cdot 10^6 \text{ Pa}$. Kleinere Werte der Moduli konnten wegen der bei niedrigen Fre-

quenzen und den damit verbundenen langen Meßzeiten auftretenden Blasenbildung nicht erfaßt werden.

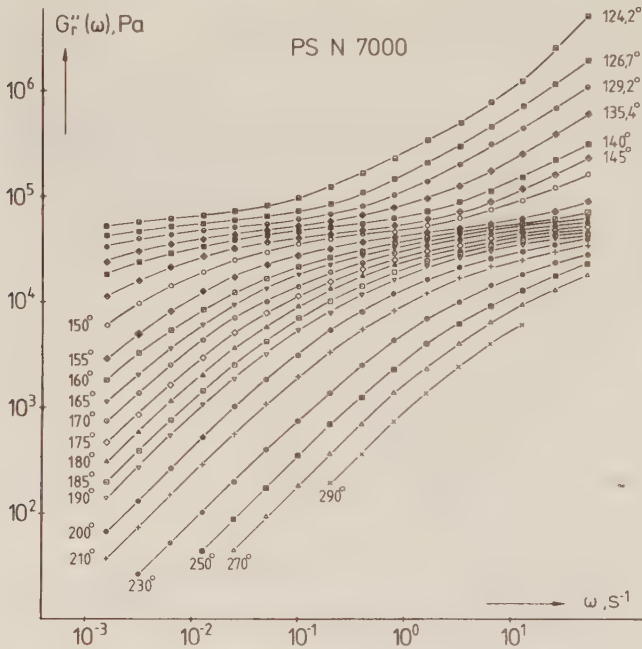


Abb. 30: Reduzierte Verlustkomponente des Schubmoduls als Funktion der Kreisfrequenz.

Bei bekanntem Real- und Imaginärteil des Schubmoduls lassen sich Speicher- und Verlustkomponente der Nachgiebigkeit (J' , J'') bei gleicher Frequenz mit folgenden Beziehungen bestimmen:

$$J'(\omega) = G'(\omega) / \left[G'^2(\omega) + G''^2(\omega) \right] \quad (4.3)$$

und

$$J''(\omega) = G''(\omega) / \left[G'^2(\omega) + G''^2(\omega) \right] \quad (4.4)$$

Die reduzierten Nachgiebigkeiten mit

$$J'_r(\omega) = J'(\omega) \cdot \frac{\rho T}{\rho_o T_o} \quad (4.5)$$

und

$$J''_r(\omega) = J''(\omega) \cdot \frac{\rho T}{\rho_o T_o} \quad (4.6)$$

wurden ohne vorhergehende Glättung der Modulkurven direkt aus den gemessenen Werten der reduzierten Moduli berechnet.

Speicher- und Verlustkomponente der Nachgiebigkeit sind in doppelt logarithmischer Auftragung gegen die Kreisfrequenz in den Abb. 31 und 32 dargestellt. Bei hohen Frequenzen und niedrigen

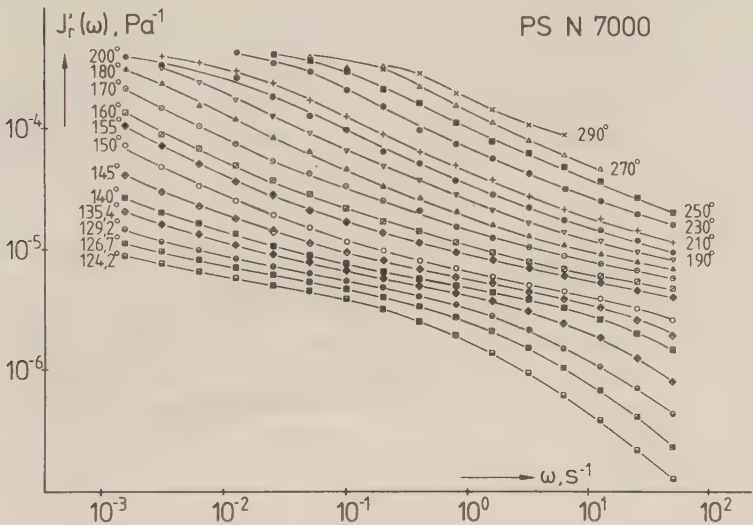


Abb. 31: Reduzierte Speicherkomponente der Nachgiebigkeit als Funktion der Kreisfrequenz.

Temperaturen ist der Abfall vom gummielastischen Plateau zum Glas-Kautschuk Übergang im Vergleich zu $J''_r(\omega)$ im Verlauf von $J'_r(\omega)$ deutlicher ausgeprägt. Im Fließgebiet des Materials nehmen die Isothermen der Verlustkomponente der Nachgiebigkeit mit fallender Frequenz mit einer doppelt logarithmischen Steigung von -1 zu. Bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen nähert sich der Verlauf der Speicherkomponente einem Grenzwert J_e , der als stationäres Rückstellvermögen bezeichnet wird und bei diesen

Messungen einem Wert von ca. $J_e = 4 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ entspricht.

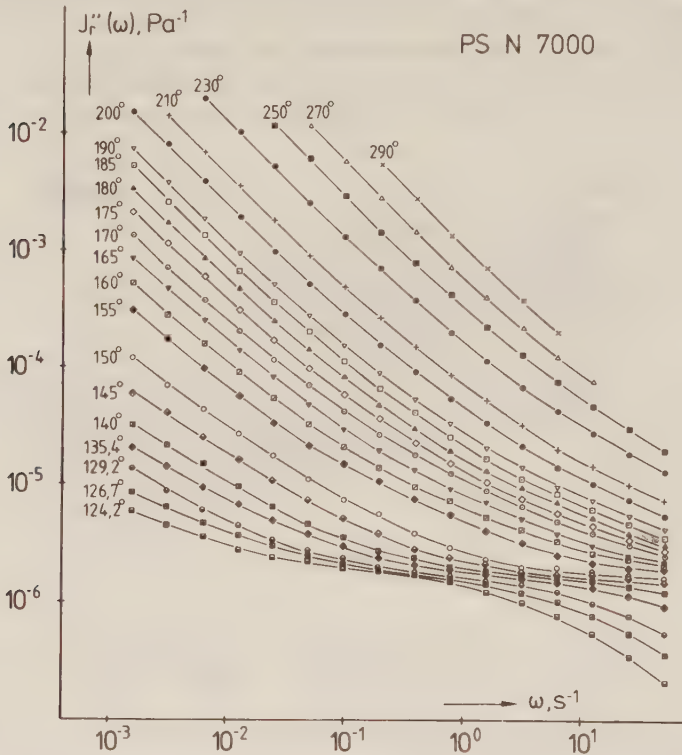


Abb. 32: Reduzierte Verlustkomponente der Nachgiebigkeit als Funktion der Kreisfrequenz.

Zwischen dem Ende des Glas-Kautschuk Übergangs und dem Erreichen dieses Grenzwertes läßt der Verlauf von $J''_r(\omega)$ einen zusätzlichen Übergang erkennen. Auf diesen sogenannten "Verschlauungs-Übergang" und seine molekularen Ursachen, sowie auf eine theoretische Beschreibung dieses Übergangs wird in Abschnitt 5 gesondert näher eingegangen.

Da Verlust- und Speicherkomponente der Nachgiebigkeit bei der gleichen Kreisfrequenz ω bekannt sind, kann nach [20] die zeitabhängige Nachgiebigkeit $J(t)$ durch Anwendung folgender Näherungsformel berechnet werden:

$$J(t) = J'(\omega) + a \cdot J''(\omega/8) + b \cdot J''(\omega/4) + c \cdot J''(\omega/2) + d \cdot J''(\omega) + e \cdot J''(2\omega) + f \cdot J''(4\omega) + g \cdot J''(8\omega) \quad \text{mit } t = 1/\omega \quad (4.7)$$

Entsprechend der Anzahl der gewählten Stützstellen, ändern sich die Werte der Koeffizienten und die Genauigkeit der Umrechnungsformel. Um möglichst wenig Meßinformation zu verlieren, wurde hier $J(t)$ mit zwei Stützstellen berechnet mit:

$$J(t) = J'(\omega) + 0,566 \cdot J''(\omega/2) - 0,203 \cdot J''(\omega) \quad (4.8)$$

Der relative Fehler dieser Näherung liegt bei ca. $\pm 7,3$ %. Unterschiede im Vergleich zu Umrechnungen mit genaueren Näherungsformeln (z.B. 7 Stützstellen entspr. Gl. (4.7); relativer Fehler $\pm 1,3$ %) ergeben sich bei langen Zeiten und hohen Temperaturen mit maximal 6 %. Wegen der geringeren experimentellen Genauigkeit im Fließgebiet des Polymeren erscheint jedoch die Umrechnung gemäß Gl. (4.8) gerechtfertigt.

In Abb. 33 ist der Logarithmus der reduzierten zeitabhängigen Nachgiebigkeit mit

$$J_r(t) = J(t) \cdot \frac{\rho T}{\rho_0 T_0} \quad (4.9)$$

gegen den Logarithmus der Zeit aufgetragen. In dieser Abbildung sind neben den dynamisch gemessenen Werten (Kreise) auch Ergebnisse von Kriechmessungen am gleichen Polystyrol bei gleichen Temperaturen [22] eingetragen. Diese Kriechmessungen wurden mit einem Torsionskriechapparat [23] durchgeführt, bei dem auf die sich zwischen planparallele Platten befindliche Probe ein konstantes Drehmoment aufgebracht wird und die Deformation unter der aufgeprägten Spannung als Funktion der Zeit gemessen wird.

Der Zeitbereich dieser Messungen erstreckt sich von ca. $1,5 \cdot 10^{-1}$ s bis maximal $2,6 \cdot 10^6$ s (bei $126,7^\circ$). Über weite Zeit- und Temperaturbereich stimmen die Resultate von Kriech- und dynamischer Messung genau überein. Nicht eingetragen in Abb. 33 sind Werte der

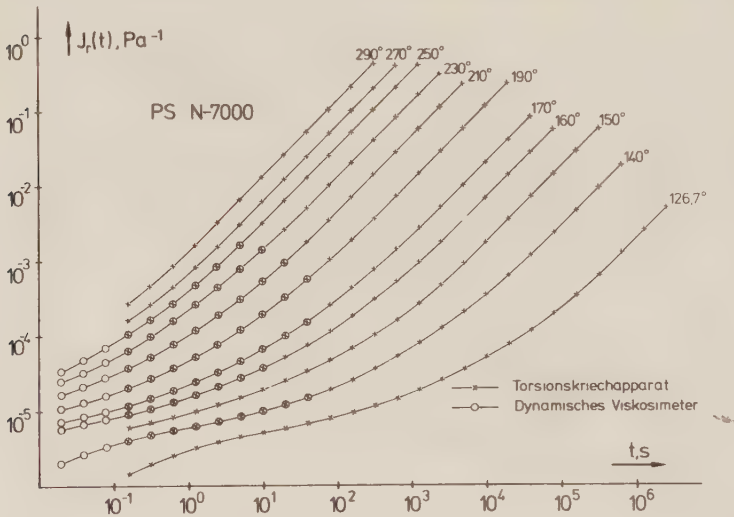


Abb. 33: Reduzierte Nachgiebigkeiten als Funktion der Zeit aus dynamischer Messung (o) und Kriechmessung (x)

zeitabhängigen Nachgiebigkeit, berechnet aus dynamischen Meßwerten, die zu den aus der Kriechmessung gewonnenen Ergebnissen geringfügige Abweichungen zeigten.

Die Isothermen von $J(t)$ umfassen ein Nachgiebigkeitsgebiet von $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1} < J_r(t) < 4 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Bei allen Meßtemperaturen wird das Fließgebiet (doppelt logarithmische Steigung 1) im gemessenen Zeitbereich erreicht.

Dividiert man die isothermen unreduzierten Nachgiebigkeiten durch die Zeit t , erhält man für lange Zeiten den Grenzwert, der der reziproken Newtonschen Viskosität η_0 entspricht:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} J(t)/t = 1/\eta_0 \quad (4.10)$$

In der Abb. 34 ist $J(t)/t$ doppelt logarithmisch gegen die Zeit t

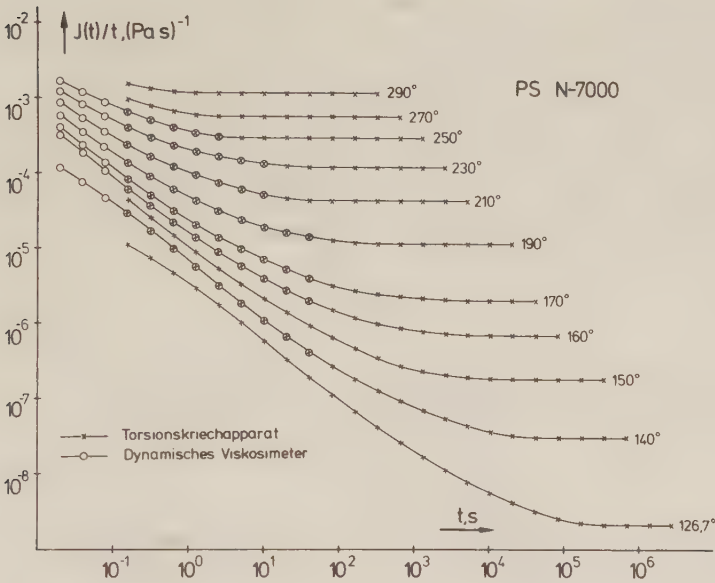


Abb. 34: Durch die Zeit dividierte unreduzierte Nachgiebigkeit als Funktion der Zeit.

aufgetragen. Die bei den jeweiligen längsten Meßzeiten erreichten zeitunabhängigen Grenzwerte η_0 sind für die einzelnen Meßtemperaturen in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 6 : Newtonsche Viskosität η_0 für die verschiedenen Meßtemperaturen (ermittelt aus Abb. 34).

$T, ^\circ\text{C}$	η_0, Pas	$T, ^\circ\text{C}$	η_0, Pas
126,7	$4,73 \cdot 10^8$	210	$2,33 \cdot 10^4$
140	$3,35 \cdot 10^7$	230	$8,33 \cdot 10^3$
150	$5,50 \cdot 10^6$	250	$3,61 \cdot 10^3$
160	$1,44 \cdot 10^6$	270	$1,92 \cdot 10^3$
170	$4,98 \cdot 10^5$	290	$1,07 \cdot 10^2$
190	$8,77 \cdot 10^4$		

4.1.2 Zeit-Temperaturverschiebung

Im Fließgebiet und im Bereich des gummielastischen Plateaus eines linearen amorphen Polymeren sollten sich die Isothermen der reduzierten zeitabhängigen Nachgiebigkeiten durch eine Parallelverschiebung entlang der logarithmischen Zeitachse zur Deckung bringen lassen. Zwischen der reduzierten Nachgiebigkeit als Funktion der Zeit t bei der Temperatur T und der Nachgiebigkeitsfunktion bei einer willkürlich gewählten Referenztemperatur T_0 sollte demnach folgender Zusammenhang bestehen:

$$J_r(t, T) = J_r(x, T_0) \quad (4.11)$$

mit

$$x = t/a \quad (4.12)$$

Man bezeichnet x als die reduzierte Zeit und a als die Zeit-Temperaturverschiebungsfunktion, die nur von T und T_0 abhängt:

$$a = a(T, T_0) \quad (4.13)$$

Eine einfache Form der Verschiebungsfunktion wurde von Williams, Landel und Ferry [24] vorgeschlagen mit:

$$\log a(T, T_0) = - \frac{c_1 (T - T_0)}{c_2 + T - T_0} \quad (4.14)$$

Die Konstanten c_1 und c_2 sind dabei abhängig von der Art des Polymeren und von der Referenztemperatur T_0 . Das Resultat der Verschiebung der reduzierten zeitabhängigen Nachgiebigkeit (Abb.33) zu einer temperaturinvarianten Meßkurve zeigt Abb. 35, in der $J_r(x)$ doppelt logarithmisch gegen die reduzierte Zeit x aufgetragen ist. Die Verschiebung der Isothermen wurde im Fließgebiet bei einem Nachgiebigkeitsniveau von 10^{-2} Pa^{-1} durchgeführt, mit $T_0 = 210^\circ\text{C}$ als Bezugstemperatur. Die Nachgiebigkeitsfunktion bei $126,7^\circ\text{C}$ wurde dabei bis zum Verschiebungsniveau extrapoliert.

Da im Fließgebiet $J_r(t)$ mit der Zeit mit einer doppelt logarithmischen Steigung 1 bei allen Meßtemperaturen ansteigt, ist es in diesem Bereich einfach, eine gute temperaturinvariante

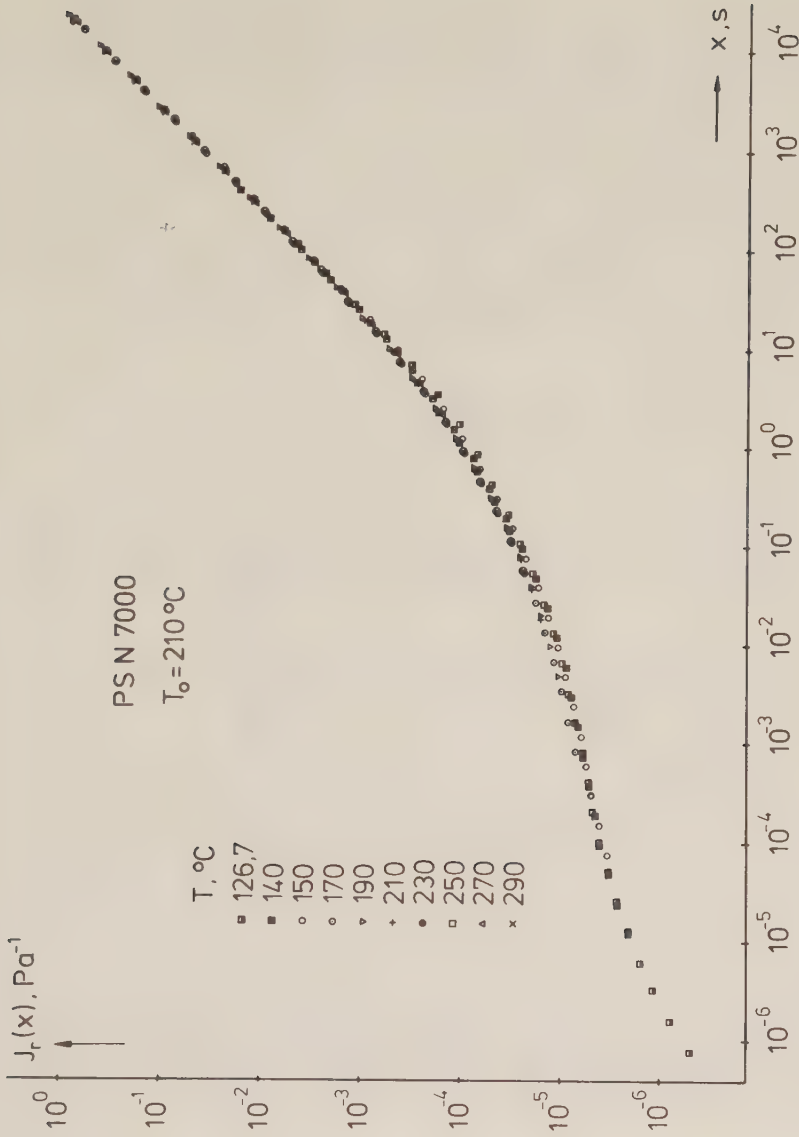


Abb. 35: Reduzierte Nachgiebigkeit $J_r(x)$ als Funktion der reduzierten Zeit x

Masterkurve zu erstellen. Die auf diesem Wege erhaltenen Verschiebungsfaktoren sind in der 2. Spalte in Tab. 7 aufgeführt. Führt man mit diesen Verschiebungsfaktoren die Superposition auch im Bereich der Nachgiebigkeit durch, die dem gummielastischen Plateau zugeordnet sind (wie in Abb. 35 dargestellt), erkennt man für $J_r(x) < 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ eine Aufsplitterung der Masterkurve. Dieser Effekt wird noch deutlicher sichtbar, wenn man die in Abb. 35 gezeigte Masterkurve bei einem Nachgiebigkeitswert von 10^{-3} Pa^{-1} trennt und den Fließbereich und den Anstieg vom gummielastischen zum Fließgebiet vergrößert darstellt, wie dies in den Abb. 36 und 37 wiedergegeben ist. Im Fließgebiet

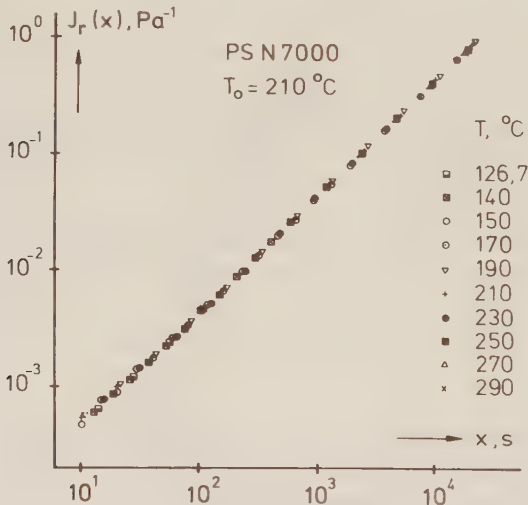


Abb. 36: Reduzierte Nachgiebigkeit $J_r(x)$ als Funktion der reduzierten Zeit x im Fließgebiet.

($J_r(x) > 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}$) lassen sich die Isothermen durch die Verschiebung gut zur Deckung bringen, während mit abnehmender Steigung der Nachgiebigkeitsfunktionen (Abb. 37) eine signifikante Aufweitung der Masterkurve erfolgt. Die im Fließgebiet gefundene

Verschiebungsgesetzmäßigkeit führt demnach bei der Anwendung im gummielastischen Plateau zu einem nicht befriedigendem Resultat. Daraus läßt sich schließen, daß die Isothermen im ge-

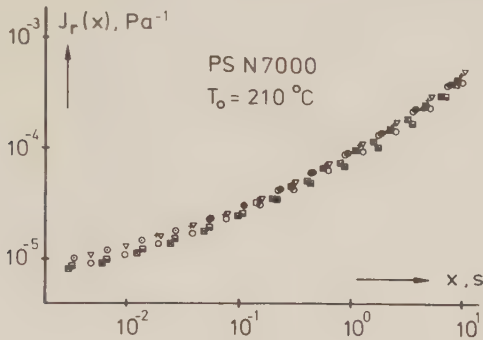


Abb. 37: Reduzierte Nachgiebigkeit $J_r(x)$ als Funktion der reduzierten Zeit x im Bereich zwischen dem gummielastischen Plateau und dem Fließgebiet.

samten vermessenen Nachgiebigkeitsgebiet nicht mit einer im gesamten Gebiet gültigen Verschiebungsfunktion superponiert werden können.

Die Aufsplitterung der Masterkurve bleibt auch dann bestehen, wenn anstelle der reduzierten Nachgiebigkeiten die nicht reduzierten verschoben wurden. Dies geht aus den Abb. 38 und 39 hervor, in denen die entsprechenden zwei Teile der Masterkurve der Nachgiebigkeiten $J(x)$ vs x dargestellt sind. Abb. 38 zeigt die gute Verschiebbarkeit der Kurvenzüge im Fließgebiet, während in Abb. 39 ein Versagen des gleichen Verschiebungsmechanismus im gummielastischen Plateau erkennbar ist. Die Werte der Verschiebungsfunktion $a(T, T_0)$, die zur Superposition der unreduzierten Nachgiebigkeiten nötig sind, unterscheiden sich von denen der reduzierten Nachgiebigkeiten um den Logarithmus des Reduktionsverhältnis-

ses $\rho T / \rho_0 T_0$ bei der entsprechenden Temperatur.

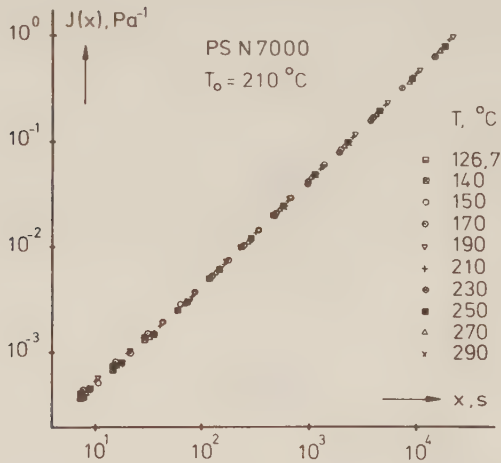


Abb. 38: Unreduzierte Nachgiebigkeit $J(x)$ als Funktion der reduzierten Zeit x im Fließgebiet.

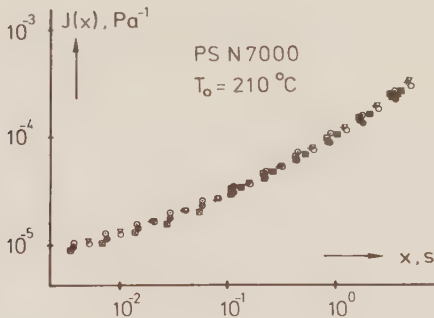


Abb. 39: Unreduzierte Nachgiebigkeit $J(x)$ als Funktion der reduzierten Zeit x im Bereich zwischen dem gummielastischen Plateau und dem Fließgebiet.

Es liegt die Vermutung nahe, daß die Aufsplitterung der Masterkurven auf das Vorhandensein eines zusätzlichen Relaxationsprozesses zwischen dem Ende des Glas-Kautschuk Übergangs und dem Beginn des Fließgebietes zurückzuführen ist. Nimmt man an, daß der nur im Verlauf von $J'_r(\omega)$ vs ω sichtbare Verschlaufungsübergang ein vom Fließgebiet unterschiedliches Verschiebungsverhalten zeigt, wird die Aufweitung der Masterkurven verständlich. Der Verlauf der Nachgiebigkeiten im gummielastischen Plateau wird dann hauptsächlich vom Verschlaufungsübergang und seiner Temperaturabhängigkeit beeinflusst, während im Fließgebiet $J(t)$ vom Temperaturverhalten des Fließprozesses dominiert wird.

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde das Verschiebungsverfahren des Verschlaufungsübergangs untersucht. Da die Speicherkomponente der Nachgiebigkeit $J'_r(\omega)$ keine Fließanteile enthält, ergibt sich aus der Verschiebung von $J'_r(\omega)$ ein nicht vom Fließbereich gestörtes Temperaturverhalten des Verschlaufungsübergangs. Die Verschiebung von $J'_r(\omega)$ zu einer temperaturinvarianten Masterkurve wurde auf einem Verschiebungsniveau in der Mitte des Überganges von $J'_r(\omega) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ durchgeführt. Die so erhaltenen Verschiebungsfaktoren sind in der 4. Spalte der Tabelle aufgeführt. Sie unterscheiden sich wesentlich von denen, die im Fließgebiet gefunden wurden. Dies wird auch aus Abb. 40 deutlich, in der die Zeit-Temperatur-

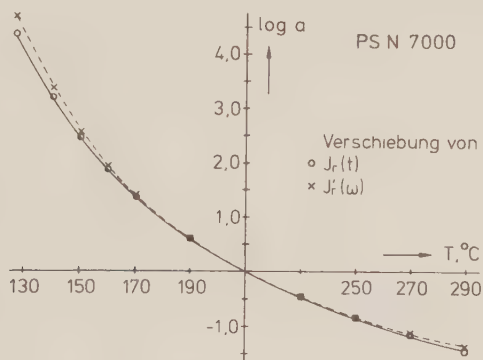


Abb. 40: Vergleich der Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion als Funktion der Temperatur für Fließprozeß (O ... gem; --- ber.) und Verschlaufungsübergang (x ... gem; ___ ber.).

Verschiebungsfunktion für den Fließprozeß (Kreise) und dem Verschlaufungsübergang (Kreuze) für die gleiche Bezugstemperatur $T_0 = 210^\circ\text{C}$ als Funktion der Temperatur dargestellt sind.

Beide Zeit-Temperatur-Verschiebungen lassen sich mit sehr guter Genauigkeit mit einem WLF Verschiebungsgesetz gemäß Gl. (4.14) beschreiben. Die für die zwei Prozesse unterschiedlichen Parameter c_1 und c_2 wurden graphisch aus der Auftragung $-(T-T_0)/\log a$ vs T ermittelt. Die charakteristischen Größen beider Verschiebungsgesetzmäßigkeiten ergeben sich demnach zu:

$$\begin{aligned} \text{Verschiebung von } J_R(t): \quad c_1 &= 4,3 & T_0 &= 210^\circ\text{C} \\ c_2 &= 164,3 \text{ K} & T_\infty &= T_0 - c_2 = 45,7 \text{ K} \\ c_1 c_2 &\approx 706 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Verschiebung von } J'_R(\omega): \quad c_1 &= 3,96 & T_0 &= 210^\circ\text{C} \\ c_2 &= 153 \text{ K} & T_\infty &= T_0 - c_2 = 57 \text{ K} \\ c_1 c_2 &\approx 606 \text{ K} \end{aligned}$$

Die mit diesen Parametern nach Gl. (4.14) berechneten Verschiebungsfunktionen sind in der Abb. 40 als durchgezogene Linie für den Fließübergang und als unterbrochene Linie für den Verschlaufungsübergang wiedergegeben. In Tab. 7 sind die für die einzelnen Temperaturen berechneten Daten neben den gemessenen aufgeführt.

Tab. 7 : Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktionen für Fließprozeß und Verschlaufungsübergang.

$T, ^\circ\text{C}$	Verschiebung von $J_R(t)$		Verschiebung von $J'_R(\omega)$	
	$\log a$		$\log a$	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
126,7	4,34	4,42	4,65	4,73
140	3,19	3,19	3,36	3,34
150	2,41	2,47	2,56	2,56
160	1,83	1,88	1,88	1,92
170	1,36	1,38	1,40	1,40
190	0,59	0,60	0,60	0,60
210	---	---	---	---
230	-0,46	-0,47	-0,45	-0,46
250	-0,86	-0,84	-0,82	-0,82
270	-1,15	-1,15	-1,11	-1,11
290	-1,47	-1,41	-1,36	-1,36

4.1.3 Spektraldarstellung

Im Falle eines linear viskoelastischen Materialverhaltens lassen sich Verlust- und Speicherkomponenten des dynamischen Schubmoduls und der Nachgiebigkeit in Form von Summendarstellungen schreiben zu:

$$G'(\omega) = G_{\infty} + \sum_{i=1}^n a_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (4.15)$$

und

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^n a_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (4.16)$$

sowie

$$J'(\omega) = J_0 + \sum_{i=1}^n b_i \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (4.17)$$

und

$$J''(\omega) = \frac{1}{\omega \eta_0} + \sum_{i=1}^n b_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (4.18)$$

Dabei sind

- τ_i ... Relaxationszeiten / Retardationszeiten
- a_i ... Relaxationsstärken
- b_i ... Retardationsstärken
- G_{∞} ... Gleichgewichtswert des Relaxationsmoduls
- J_0 ... Momentanwert der Nachgiebigkeit

Im betrachteten Bereich des gummielastischen Plateaus und dem Fließgebiet können sowohl G_{∞} als auch J_0 vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung des charakteristischen Relaxations- bzw. Retardationsspektrums wurden die Masterkurven der Moduli $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$, sowie der Nachgiebigkeiten $J'(\omega)$ und $J''(\omega)$ durch graphische Verschiebung bei einem Verschiebungsniveau im Fließ-

gebiet des Polymeren, bzw. in der Mitte des Verschlaufungsübergangs bei $J'(\omega)$, erstellt. Als Bezugstemperatur wurde jeweils 210°C gewählt. Diese im Bereich der Aufspaltung geglätteten Masterkurven sind tabelliert im Anhang wiedergegeben und in den Abb. 42 und 43 als Funktion der reduzierten Kreisfrequenz y mit

$$y = \omega \cdot a \quad (4.19)$$

mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet.

Durch Vorgabe von Relaxations- bzw. Retardationszeiten in logarithmisch äquidistanten Abständen lassen sich bei bekanntem Verlauf der Masterkurven mit der Frequenz die Relaxations- bzw. Retardationsstärken a_i und b_i durch Anpassung (kleinstes Fehlerquadrat nach Gauß) der durch die Gl. (4.15) - (4.18) bestimmten Moduli und Nachgiebigkeiten an die experimentell ermittelten Daten berechnen. Diese Anpassung wurde jeweils für die Moduli und die Nachgiebigkeiten gemeinsam durchgeführt. Die mit je 9 vorgegebenen Zeiten τ_i (10^{-6} s - 10^2 s) auf diesem Wege berechneten Stärken a_i und b_i sind in Tab. 8 aufgeführt und in der Abb. 41 jeweils als Funktion der Relaxations- bzw. Retardationszeit τ_i doppelt logarithmisch aufgetragen.

Tab.8 : Berechnete Relaxations- und Retardationsstärken, $T_0 = 210^\circ\text{C}$

τ_i, s	a_i, Pa	b_i, Pa^{-1}
10^2	$1,2 \cdot 10^0$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
10^1	$9,2 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
10^0	$1,1 \cdot 10^4$	$7,1 \cdot 10^{-5}$
10^{-1}	$3,7 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
10^{-2}	$6,0 \cdot 10^4$	$8,9 \cdot 10^{-6}$
10^{-3}	$6,3 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
10^{-4}	$1,0 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
10^{-5}	$2,8 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
10^{-6}	$1,5 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^{-8}$

Das Relaxationsspektrum zeigt deutlich einen Abfall der Relaxationsstärken vom Glas-Kautschuk-Übergang zum gummielastischen Plateau bei kleinen Relaxationszeiten. Für $\tau_i > 10^{-2}$ s macht sich zunehmend der Einfluß des Fließgebietes bemerkbar.

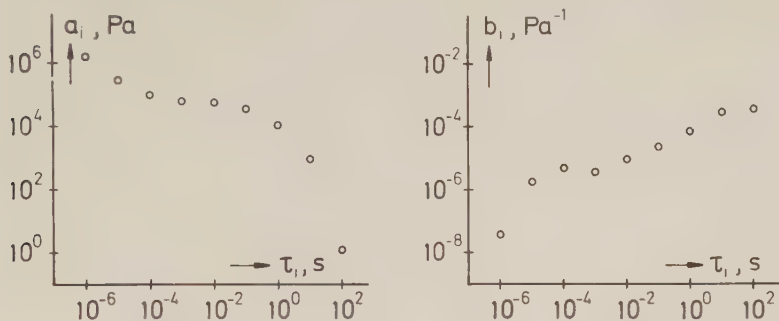


Abb. 41: Berechnete Relaxations- und Retardationsspektren für $T_0 = 210^\circ\text{C}$.

schen Plateau bei kleinen Relaxationszeiten. Für $\tau_i > 10^{-2}$ s macht sich zunehmend der Einfluß des Fließgebietes bemerkbar.

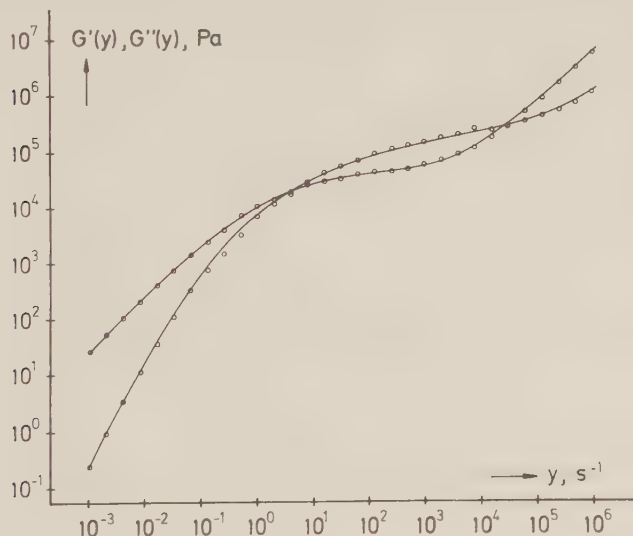


Abb. 42: Experimentell bestimmte Masterkurven (—) und mit Relaxationsspektrum berechnete Werte (o) der Speicher- und Verlustkomponente des Schubmoduls.

Die unterschiedlichen Aggregatzustände sind im Retardationspektrum nicht so signifikant ausgeprägt. Durch die Andeutung eines Plateaus bei großen Retardationszeiten wird jedoch auch hier auf die Existenz des Verschlaufungsübergangs hingewiesen. Die mit den in der Abb. 41 dargestellten Relaxations- und Retardationsstärken für die 9 Zeiten τ_i berechneten Frequenzabhängigkeiten der Moduli und Nachgiebigkeiten sind in den Abb. 42 und 43 als Kreise eingezeichnet. Der Fließterm in Gl. (4.28) wurde dabei mit der in Tab. 6 angegebenen Viskosität η_0 für 210°C berechnet. Im gesamten reduzierten Frequenzbereich von $10^{-3} \text{ s}^{-1} < \gamma < 10^6 \text{ s}^{-1}$ ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung von berechneten zu experimentell bestimmten Daten.

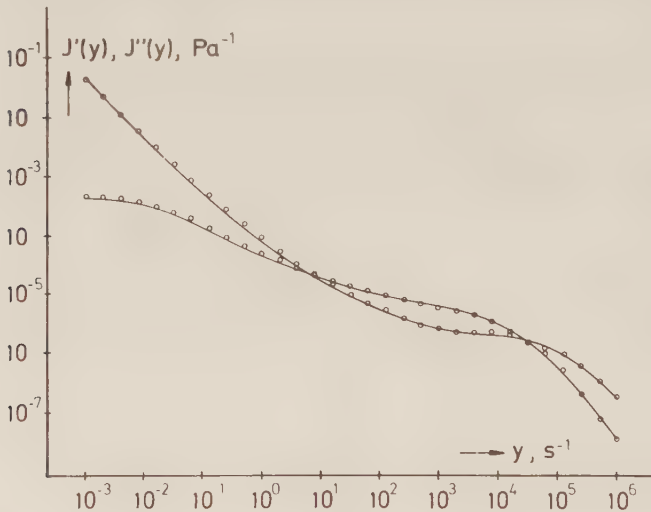


Abb. 43: Experimentell bestimmte Masterkurven (—) und mit Retardationsspektrum berechnete Werte (o) der Speicher- und Verlustkomponente der Nachgiebigkeit.

4.2 Viskose Eigenschaften

4.2.1 Dynamische Viskosität

Bei bekannter Abhängigkeit des Real- und Imaginäranteils des Schubmoduls von der Kreisfrequenz können Speicher- und Verlustkomponente der dynamischen Viskosität η' und η'' , berechnet werden zu:

$$\eta' = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (4.20)$$

und

$$\eta'' = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad (4.21)$$

Der Absolutwert der dynamischen Viskosität $|\eta^*|$ läßt sich nach folgender Beziehung ermitteln:

$$|\eta^*| = \frac{1}{\omega} \cdot \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (4.22)$$

Ein Vergleich der Frequenzabhängigkeit von Speicherkomponente und Absolutwert der dynamischen Viskosität ist für zwei Meßtemperaturen in der Abb. 44 wiedergegeben. Die Höhe des Niveaus

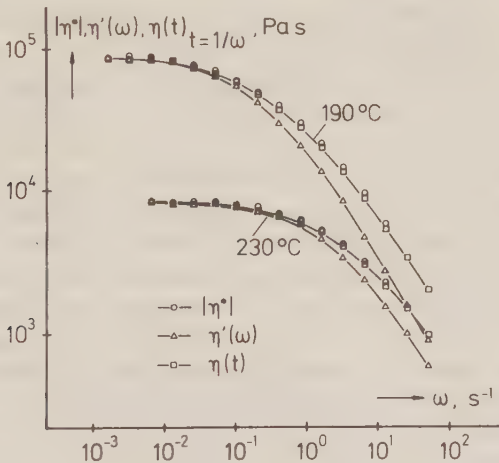


Abb. 44: Vergleich von $|\eta^*|$, $\eta'(\omega)$ und $\eta(t)$ als Funktion der Kreisfrequenz ω bei 190°C und 230°C.

im frequenzunabhängigen Teil des Viskositätsverlaufes entspricht für beide Viskositäten den in Tab. 6 aufgelisteten Werten der Newton'schen Viskosität bei der entsprechenden Temperatur. Mit zunehmender Frequenz fällt im Nicht-Newton'schen Bereich die Speicherkomponente stärker als der Absolutwert der Viskosität ab. In dieser Abbildung ist zusätzlich der Verlauf der zeitabhängigen Viskosität $\eta(t)$ als Funktion der Kreisfrequenz $\omega=1/t$ eingetragen, die sich nach [25] durch eine Näherungsformel mit drei Stützstellen aus $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ berechnen läßt:

$$\eta(t) \approx t \cdot \left[G'(\omega) + 0,27 \cdot G''(\omega) + 0,115 \cdot G''(4\omega) \right] \quad \omega=1/t \quad (4.23)$$

Der relative mögliche Fehler dieser Näherung liegt nach [26] bei $\pm 12\%$. Über dem gesamten Frequenzbereich kann eine gute Übereinstimmung von $\eta(t)$ mit $|\eta^*|$ festgestellt werden.

4.2.2 Viskositätsbestimmung mit dem Schlitzviskosimeter

Die Bestimmung der Eigenschaften der viskoelastischen Schmelze setzt, wie unter 2.2.4.2 ausgeführt, die Kenntnis des Druckgradienten über der Schlitzlänge, sowie des Volumendurchsatzes voraus. In der Abb. 45 ist der an den vier Druckmeßstellen gemessene hydrostatische Druck über der Schlitzlänge für sechs verschiedene tatsächliche Schergeschwindigkeiten bei konstanter Wandtemperatur von 210°C aufgetragen. Mit zunehmender Entfernung vom Schlitzanfang nimmt die Abweichung der Meßwerte von einem durch die Druckmeßpunkte bei 80 und 110 mm vom Schlitzanfang gedachten linearen Druckprofil (gestrichelte Linien) ab. Die Differenz zu diesem linearen Druckabfall wächst mit steigender Schergeschwindigkeit, während der Einfluß der Temperatur auf diese Abweichungen vernachlässigbar klein (innerhalb des vermessenen Temperaturbereiches von $210\text{--}290^\circ\text{C} < 1\%$) ist. Zur Bestimmung der Wandschubspannung σ_w wurde der Druckverlauf über der Düsen-

länge für jede Schergeschwindigkeit durch Parabeln angenähert,

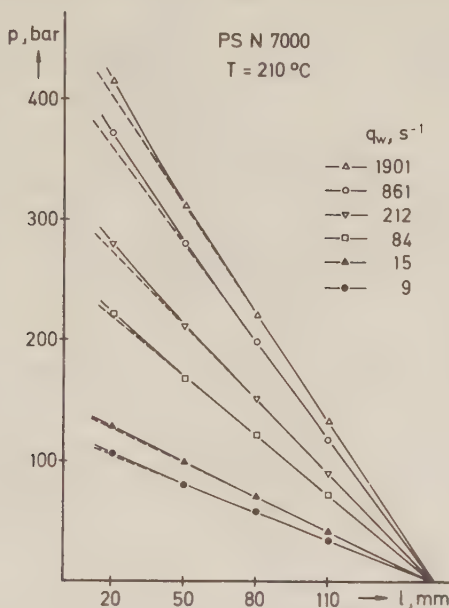


Abb. 45: Gemessener Druckverlauf über der Schlitzlänge bei 210°C für sechs tatsächliche Schergeschwindigkeiten.

aus deren Steigung am Schlitzende der tatsächliche Druckabfall berechnet wurde. Die dann nach Gl.(2.29) gegebene Wandschubspannung ist auf der Abszisse der Abb. 46 als Funktion der nach Gl.(2.3.5) ermittelten Schergeschwindigkeit D_S für die fünf Meßtemperaturen aufgetragen. Die bei jeder Temperatur erreichten maximalen Schergeschwindigkeiten liegen dabei knapp unterhalb des Einsetzens des Schmelzbruches. Die Steigung dieser Fließkurven wächst mit abnehmender Temperatur bei konstanter Schergeschwindigkeit und zunehmender Wandschubspannung bei konstanter Schergeschwindigkeit. Über die Weissenberg-Rabinowitsch Korrektur kann dann der Viskositätsverlauf über der tatsächlichen Schergeschwin-

digkeit q_{wS} ermittelt werden.

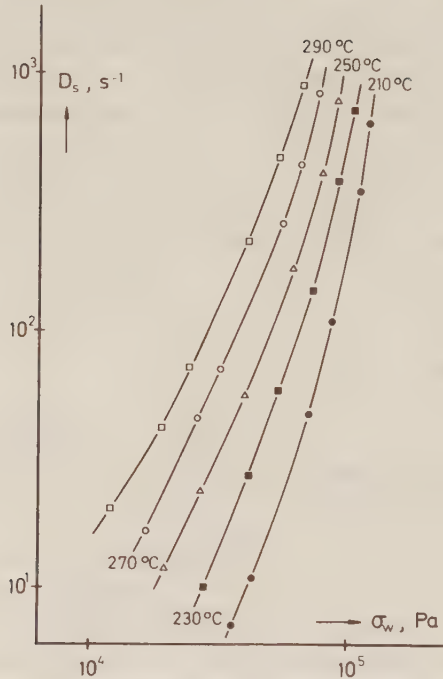


Abb. 46: Schergeschwindigkeit D_s als Funktion der Wandschubspannung bei fünf Meßtemperaturen.

In der Abb. 47 ist der Logarithmus der Viskosität als Funktion des Logarithmus der tatsächlichen Schergeschwindigkeit für zwei Temperaturen durch Kreissymbole dargestellt. In dieser Auftragung sind zusätzlich die mit einem linearen Druckabfall (siehe Abb. 45) berechneten Viskositätsdaten bei gleicher Temperatur eingezeichnet. Die Unterschiede zwischen beiden Berechnungen sind über dem vermessenen Schergeschwindigkeitsbereich nicht vernachlässigbar. Die bei allen Temperaturen mit einem parabolischen Druckprofil erhaltenen kleineren Viskositätswerte

weichen mit zunehmender Schergeschwindigkeit und abnehmender Temperatur stärker von dem mit linearem Druckabfall berechneten

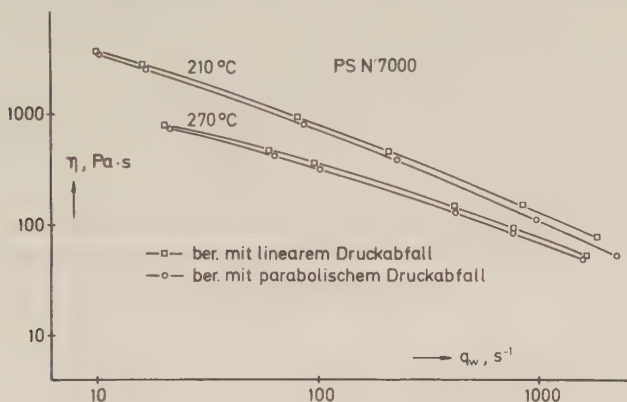


Abb. 47: Verlauf der Viskosität mit der tatsächlichen Schergeschwindigkeit bei 210°C und 270°C berechnet mit linearem (Quadrat) und parabolischem (Kreise) Druckabfall über der Schlitzlänge.

Viskositätsverlauf ab. Die maximale Abweichung bei 210°C und der der höchsten Schergeschwindigkeit liegt bei etwa 17 %. Die Lage der Meßpunkte ist bei parabolischem Profil im Vergleich zum linearen Druckabfall zu höheren tatsächlichen Schergeschwindigkeiten verschoben. Dieser durch die Weissenberg-Rabinowitsch Korrektur hervorgerufene Effekt ist mit zunehmender Schergeschwindigkeit stärker ausgeprägt. Das Ergebnis der Messungen mit dem angenommenen parabolischen Druckprofil kann für alle Meßtemperaturen der Abb. 51 entnommen werden.

4.2.3 Viskositätsbestimmung mit dem Kapillarviskosimeter

Die Messungen mit Hilfe des Kapillarviskosimeters wurden bei sechs Temperaturen von 190°C - 290°C mit vier Düsen von 20, 50, 75 und 100 mm Länge bei konstantem Durchmesser von 1 mm durchgeführt. Kürzere Düsen konnten wegen der zu geringen Druckdifferenz und des damit verbundenen hohen Fehlers bei der Druckmessung nicht verwendet werden. Die Resultate der Messungen bei einer Temperatur von 250°C zeigt Abb. 48, in der die aus dem Volumendurchsatz berechnete Schergeschwindigkeit D_c (Gl. 2.24) über dem Druckunterschied zwischen Kapillarenvorraum und Atmosphärendruck für die vier verwendeten Düsen doppelt logarithmisch aufgetragen sind.

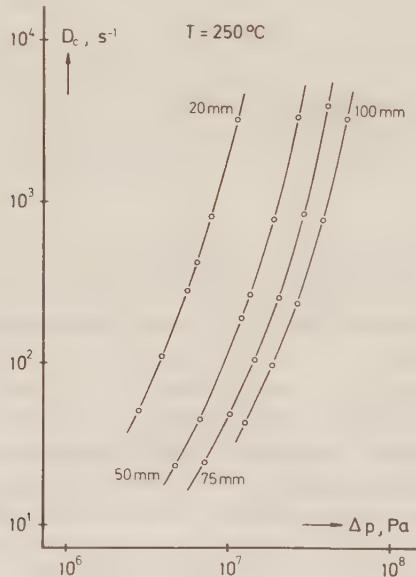


Abb. 48: Schergeschwindigkeit D_c vs Druckdifferenz Δp für vier Düsenlängen bei 250°C .

Die Lage der Fließkurven verschiebt sich mit zunehmender Düsenlänge zu höheren Druckunterschieden, während die Krümmungen der Kurvenzüge für alle Düsenlängen näherungsweise gleich sind. Schneidet man diese Fließkurven bei konstanten, in logarithmisch äquidistanten Abständen gewählten Schergeschwindigkeiten und trägt den Druckabfall über dem L/R -Verhältnis auf, erhält man die Bagley-Darstellung, die für eine Meßtemperatur von 230°C in Abb. 49 wiedergegeben ist. Aus dem Ordinatenschnittpunkt der eingetragenen Kurvenzüge kann der Druckverlust Δp_{verl} bei der jeweiligen Schergeschwindigkeit ermittelt werden.

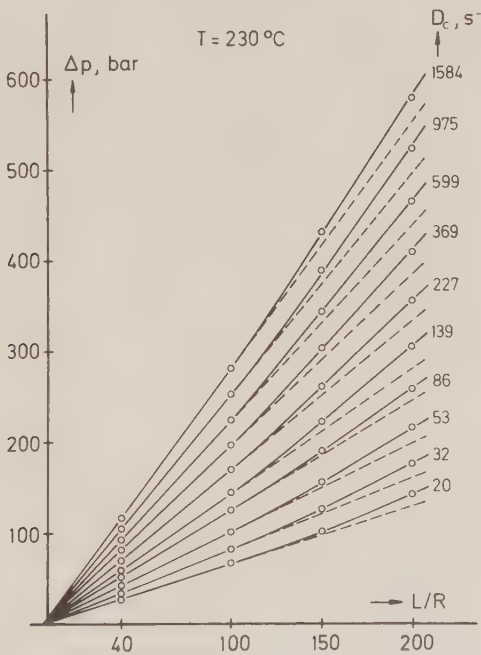


Abb. 49: Bagley-Darstellung für 230°C .

Mit steigendem L/R-Verhältnis weichen die Meßpunkte in der Bagley Auftragung bei konstanter Schergeschwindigkeit zunehmend vom geforderten linearen Verlauf (unterbrochene Linie) ab. Die Ursachen für diese Abweichungen sind in der Druckabhängigkeit der Viskosität begründet, deren Einfluß auf die Lage der Meßpunkte mit steigendem L/R-Verhältnis und zunehmender Schergeschwindigkeit wächst. Wählt man anstelle der linearen Abhängigkeit des Druckunterschiedes vom L/R-Verhältnis eine parabolische Anpassung der Lage der Meßpunkte (durchgezogene Linien), berechnet sich aus der Steigung der Parabeln im Ordinatenschnittpunkt bei jeweils konstanter Schergeschwindigkeit eine kleinere Wandschubspannung, als bei angenommenem linearen Verlauf. Mit diesen so berechneten Wandschubspannungen verschiebt sich die Lage der Fließkurven $\log D_C$ vs $\log \sigma_w$ zu geringeren Werten der Wandschubspannung mit einer bei konstanter Schergeschwindigkeit im Vergleich zu einer linearen Bagley-Korrektur höheren doppelt logarithmischen Steigung n . Da der Unterschied der Steigung n bei konstanter Temperatur mit zunehmender Schergeschwindigkeit wächst, erhält man unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Viskosität entsprechend der Weissenberg-Rabinowitsch Korrektur (Gl. 2.27) mit höheren wahren Schergeschwindigkeiten zunehmend kleinere Viskositätswerte. Die Ergebnisse der Viskositätsbestimmung mit einer parabolischen Abhängigkeit des Druckunterschiedes vom L/R-Verhältnis sind für die verschiedenen Temperaturen in Abb. 51 dargestellt.

4.2.4 Vergleich der Resultate von Schlitz- und Kapillarviskosimetermessungen

In der Abb. 50 sind die mit Schlitz- und Kapillarviskosimeter unter Berücksichtigung der druckbedingten Viskositätsänderung bestimmten Viskositäten als Funktion der wahren Schergeschwindigkeit doppelt logarithmisch bei zwei Meßtemperaturen (230°C und 290°C) dargestellt. Über dem vermessenen Schergeschwindigkeitsbe-

reich ergibt sich zwischen beiden Meßmethoden eine befriedigende Übereinstimmung. Der Meßbereich des Kapillarviskosimeters (Kreise)

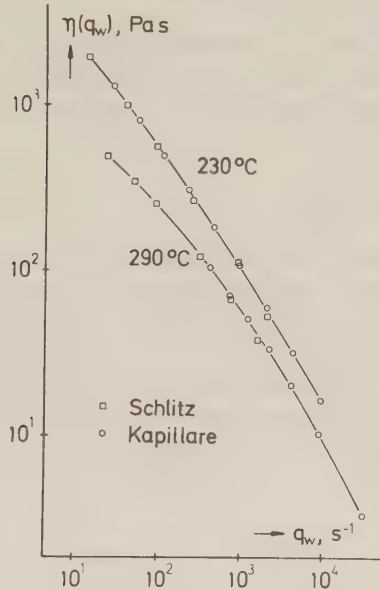


Abb. 50: Schlitz- und Kapillarviskosimetermessungen

ist gegenüber dem Schlitzviskosimeter (Quadrate) deutlich zu höheren Schergeschwindigkeiten verschoben. Der tatsächliche Verlauf der Viskosität mit der Schergeschwindigkeit weicht jedoch von dem in dieser Abbildung gezeigten geringfügig ab. Aufgrund der verstärkten Temperaturerhöhung mit zunehmender Schergeschwindigkeit beim Durchströmen der Schmelze durch die Düsen (s. Tab. 4) sind die gemessenen Daten zu niedrigeren Werten verschoben. Unterhalb einer Schergeschwindigkeit von $100\ s^{-1}$ kann dieser Temperatureffekt vernachlässigt werden. Mit steigender Schergeschwindigkeit ist der gemessene Verlauf der Viskosität mit der Schergeschwindigkeit gegenüber dem tatsächlichen stärker gekrümmt. Diese Abweichungen sind mit abnehmender Temperatur stärker ausgeprägt. Da jedoch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität mit steigender Schergeschwin-

digkeit abnimmt, werden die durch die Temperaturerhöhungen auftretenden Verfälschungen abgeschwächt. (Bei 210°C und $q_w = 10^3 \text{ s}^{-1}$ bewirkt 1 K Temperaturänderung eine um ca. 1 % abweichende Viskosität). Eine Verschiebung zu höheren Viskositäten wird beim Schlitzviskosimeter zudem durch den bei der Auswertung vernachlässigten Einfluß der endlichen Spaltbreite (s. Kap. 2.2.4.2) zu erwarten sein.

4.2.5 Cox und Merz-Beziehung

Bei einer Vielzahl von polymeren Schmelzen (und Lösungen) wurde empirisch ein Zusammenhang zwischen linear-viskoelastischem und Nicht-Newtonschem Materialverhalten festgestellt. Demnach soll die Frequenzabhängigkeit des Absolutwertes der dynamischen Viskosität $|\eta^*|$ mit der bei stationärer Scherstörung gemessenen Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit $\eta(q_w)$ übereinstimmen, wenn die Kreisfrequenz ω gleich der wahren Schergeschwindigkeit q_w gesetzt wird [27] :

$$|\eta^*|(\omega) = \eta(q_w) \quad \text{für} \quad \omega = q \quad (4.24)$$

Diese Korrelation wird in der Abb. 51 überprüft, in der der Verlauf von $|\eta^*|$ (Kreise) mit der Kreisfrequenz mit den Resultaten der Schlitz- (Quadrate) und der Kapillarviskosimetermessungen (Dreiecke) bei sechs Temperaturen verglichen wird. Im gesamten Frequenz- (Schergeschwindigkeits-) und Temperaturbereich zeigt sich im Überlappungsgebiet der verschiedenen Meßmethoden eine sehr gute Übereinstimmung der Viskositätsdaten. Eine plausible Erklärung dieser nach Cox und Merz benannten Korrelation kann generell bisher noch nicht gegeben werden.

4.2.6 Abhängigkeit der Viskosität von Temperatur, Druck und Schergeschwindigkeit

Die in der Abb. 51 dargestellten Isothermen der Viskosität als Funktion von $\omega(q_w)$ können durch Multiplikation der Kreis-

frequenz (Schergeschwindigkeit) mit einem nur von der Meßtemperatur T und der gewählten Bezugstemperatur T_0 (siehe Gl.(4.13))

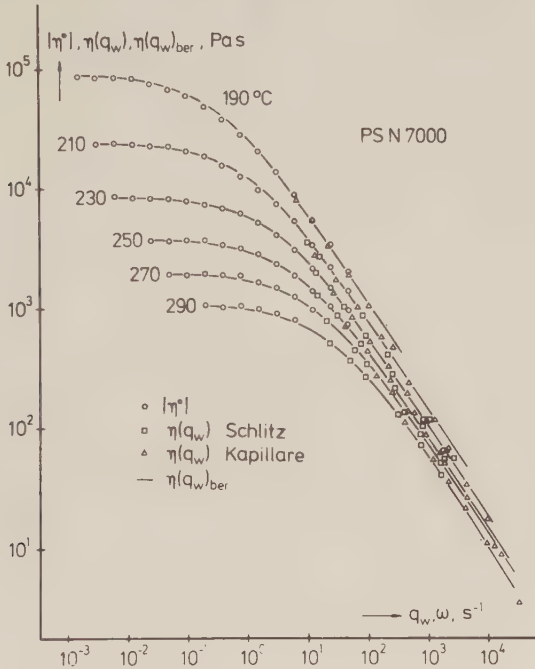


Abb. 51: Vergleich $|\eta^*|(\omega)$ mit $\eta(q)$ aus Schlitz- und Kapillarviskosimetrie für $\omega = q$.

abhängigem Faktor a bei gleichzeitiger Division der Viskosität mit a zu einer temperaturinvarianten Masterkurve verschoben werden. Wählt man bei dieser Verschiebung längs einer Geraden der doppelt logarithmischen Steigung von -1 die gleiche Bezugstemperatur (210°C) wie bei der Erstellung der Masterkurve der reduzierten Nachgiebigkeit $J_r(t)$ erhält man Verschiebungsfaktoren als

Funktion der Temperatur, die mit den in der ersten Spalte der Tabelle aufgeführten Werten nach Subtraktion des Logarithmus des Reduktionsverhältnisses $\rho T / \rho_0 T_0$ bei der entsprechenden Temperatur gut übereinstimmen. Die Temperaturabhängigkeit der Nullviskosität im Plateaubereich der Viskositätsisothermen läßt sich somit gut mit der Zeit-Temperatur-Verschiebungsgesetzmäßigkeit der nicht-reduzierten Nachgiebigkeitsfunktion beschreiben. Die im strukturviskosen Bereich auftretende Aufsplitterung der Viskositäsmasterkurve ist wiederum auf den mit steigender Frequenz zunehmenden Einfluß des Verschlaufungsübergangs zurückzuführen.

Mit der Annäherung des über der Schlitzlänge gemessenen Druckabfalls durch eine Parabel, läßt sich wie im Abschnitt 2.2.5 gezeigt, aus den Koeffizienten b und c der Gl. (2.52) der Druckkoeffizient α der Viskosität näherungsweise bestimmen. Bei der Meßtemperatur von 210°C ist der nach Gl. (2.59) errechnete Druckkoeffizient bei allen Schergeschwindigkeiten nahezu konstant mit $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$. Bei höheren Temperaturen treten stärkere Schwankungen (bis max. 50 %) bei der Berechnung von α auf. Im vermessenen Temperaturbereich kann α in erster Näherung als temperaturinvariant angesehen werden. Unter der Annahme einer exponentiellen Druckabhängigkeit der Viskosität entsprechend Gl. (2.53) erscheint ein mittlerer Druckkoeffizient von

$$\bar{\alpha} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$$

realistisch.

Der in der Abb. 51 wiedergegebene Verlauf der Viskosität mit der Schergeschwindigkeit kann durch einen Potenzansatz der Form

$$\eta(q_w) = \eta_0 \cdot \frac{C}{C + \eta_0 \cdot q_w^k} \quad (4.25)$$

gut beschrieben werden. Aus der doppelt logarithmischen Auftra-

gung von $\eta_0/\eta(q_w) - 1$ vs q_w lässt sich aus der Steigung der für alle Temperaturen parallelen Geradenschar ein Wert von $k = 0,75$ ermitteln. Mit den bei konstanter Schergeschwindigkeit dann erhaltenen temperaturabhängigen Werten des Parameters C ergeben sich Werte der Funktion $\eta(q_w)$, die für die einzelnen Meßtemperaturen in der Abb. 51 als unterbrochene Linien eingezeichnet sind. Bei allen Temperaturen und im gesamten Schergeschwindigkeitsbereich kann der durch Gl. (4.25) gegebene Potenzansatz als sehr gute Näherung für die tatsächliche Schergeschwindigkeitsabhängigkeit der Viskosität angesehen werden.

4.3 Vergleich der Resultate mit dem Glas-Kautschukübergang

Zwischen dem Glaszustand und dem Fließgebiet des amorphen unvernetzten Polystyrols können drei signifikante Relaxationsprozesse festgestellt werden, die unterschiedliches Zeit-Temperaturverhalten aufweisen. Die Unterschiede werden deutlich, wenn in einer logarithmischen Zeit-Temperaturebene die Lage der drei Übergänge aufgetragen werden. Dies ist in der Abb. 52 gezeigt, in der die Lage des Fließprozesses und des Verschlaufungsübergangs mit der des Glas-Kautschukübergangs des gleichen Polystyrols verglichen sind. Die dem Glas-Kautschuk-Übergang zugeordneten eingetragenen Daten wurden aus den Meßergebnissen mit einem TNO-Torsions-Kriechapparat [28, 29, 30] ermittelt. Die Abhängigkeit von $\log t$ vs T wurde dabei auf einem Niveau bestimmt, das der halben logarithmischen Stufenhöhe der Nachgiebigkeitsfunktion im Glas-Kautschuk Übergangsbereich entspricht. Die Lagen des Verschlaufungsübergangs und des Fließprozesses sind in dieser Abbildung durch das Verschiebungsniveau der reduzierten Speicherkomponente der Nachgiebigkeit bei $5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ (logarithmische Mitte des Übergangsbereiches), bzw. bei 10^{-2} Pa^{-1} im Verlauf der Isothermen der reduzierten zeitabhängigen Nachgiebigkeit, gegeben. Das Zeit-Temperaturverhalten jedes Relaxationsprozesses lässt sich durch eine WLF-Verschiebungsfunktion Gl. (4.14) beschreiben. Bei Festlegung der gleichen Bezugstemperatur mit $T_0 = 210^\circ\text{C}$ für die Ver-

schiebungsfunktionen aller Übergänge wächst das Produkt der Konstanten c_1 und c_2 mit höherer Temperaturlage der Relaxations-

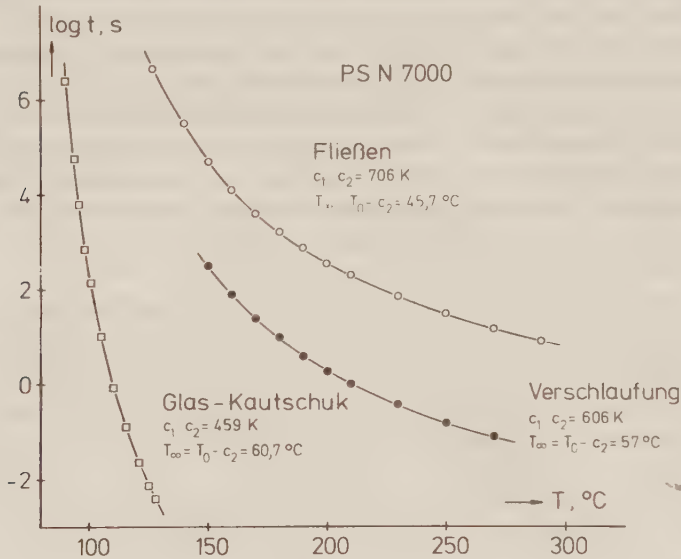


Abb. 52: Lage der drei Übergänge in einer logarithmischen Zeit-Temperatur-Ebene

prozesse, während die Temperatur $T_\infty = T_0 - c_2$ in gleicher Reihenfolge abnimmt.

Ein direkter Vergleich der Meßergebnisse der dynamischen Messung im gummielastischen Plateau und im Fließgebiet mit den Resultaten der Torsionskriechmessung im Glas-Kautschuk Übergangsbereich ist in der Abb. 53 wiedergegeben.

Aus der geglätteten Masterkurve der Kriechnachgiebigkeit im Glas-Kautschuk Übergang [31] lassen sich nach [32, 33] mit numerisch einfachen Beziehungen sowohl Speicher- als auch Verlustkomponente der Nachgiebigkeit als Funktion der Kreisfrequenz $\omega = 1/t$

bestimmen. Bei bekannten $J'(\omega)$ und $J''(\omega)$ können dann Real- und Imaginärteil des Schubmoduls bei der gleichen Frequenz berechnet

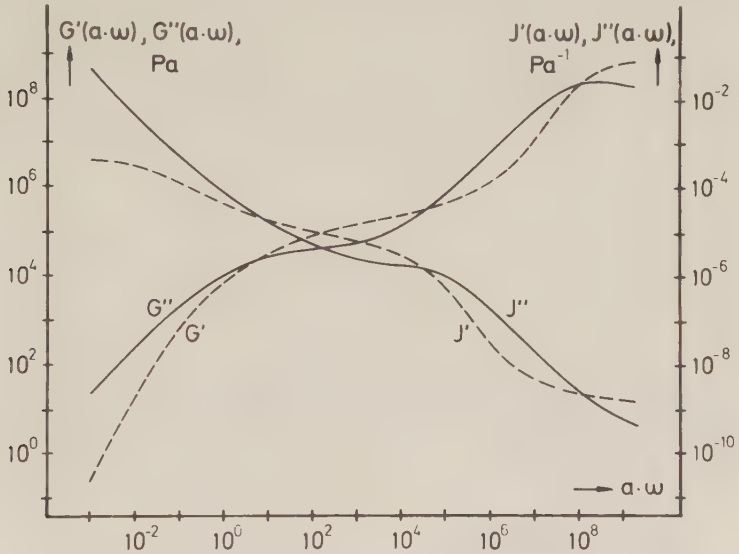


Abb. 53: Vergleich der Masterkurven der Speicher- und Verlustkomponenten der Nachgiebigkeit und des Moduls.

werden. Nach der Durchführung dieser Transformationen werden die berechneten Masterkurven entsprechend der Änderung der Bezugstemperatur von 105°C auf 210°C zu höheren Frequenzen verschoben. In der Mitte des mit der dynamischen Messung entstehenden Überlappungsbereiches konnte eine gute Übereinstimmung der Resultate beider Meßmethoden festgestellt werden. Die in der Abb. 53 dargestellten Masterkurven von $J'(a \omega)$, $J''(a \omega)$ sowie $G'(a \omega)$ und $G''(a \omega)$ sind über den gesamten Frequenzbereich geglättete Funktionen. Aufgrund des großen Nachgiebigkeits- (Modul-) und Frequenzbereiches fallen jedoch die Aufweitungen der einzelnen Masterkurven in Teilbereichen

bei dieser Darstellung nicht sehr stark ins Gewicht. Speicher- und Verlustkomponenten der Nachgiebigkeit und des Moduls weisen im gesamten Bereich eine unterschiedliche Frequenzabhängigkeit auf. Im Erweichungsgebiet und im sehr ausgeprägten gummielastischen Plateau liegen die Verlustkomponenten deutlich über den entsprechenden Speicherwerten. Die Frequenzlage der Schnittpunkten der Kurvenzüge sind dabei für Nachgiebigkeit und Moduli gleich. Im Fließgebiet bei niedrigen Frequenzen nähert sich der Verlauf von $J''(a.\omega)$ dem der Kriechnachgiebigkeit (doppelt logarithmische Steigung -1). Der Unterschied zwischen $J(t)$ und J'' , das stationäre Rückstellvermögen J_e , wird aus dem Plateau der Masterkurve von $J'(a.\omega)$ bei niedrigen Frequenzen deutlich. Die dem Verlauf der Masterkurve zugrunde liegenden drei Relaxationsprozesse sind, wie aus Abb. 52 hervorgeht, durch sehr unterschiedliches Zeit-Temperatur-Verschiebungsverhalten gekennzeichnet. Deshalb erscheint es nur schwer möglich, eine einfach zu handhabende Beziehung zu finden, die das Zeit-Temperaturverhalten im dargestellten Frequenzbereich vom Glaszustand bis zum Fließgebiet insgesamt gut beschreiben kann.

5. Verschlaufungsübergang

5.1 Bestimmung des stationären Rückstellvermögens

Das stationäre Rückstellvermögen J_e stellt bei polydispersen amorphen Polymeren die obere Begrenzung der durch den Verschlaufungsübergang hervorgerufenen Stufe im Verlauf der Speicherkomponente der Nachgiebigkeit als Funktion der Kreisfrequenz dar:

$$J_e = \lim_{\omega \rightarrow 0} J'(\omega) \quad (5.1)$$

Die temperaturinvariante Darstellung von $J'(\omega)$ (durchgezogene Linie in Abb. 43) zeigt bei niedrigen reduzierten Frequenzen deutlich das Erreichen eines Plateaus mit einem Niveau von etwa

$$J_e = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$$

Die Bestimmung des stationären Rückstellvermögens gemäß Gl.(5.1)

setzt bei der dynamischen Messung wegen der Brechung von $J'(\omega)$ aus Speicher- und Verlustkomponente des Schubmoduls eine hohe Meßgenauigkeit voraus. Nach unserem Kenntnisstand wurde der Nachweis der Existenz des Verschlaufungsübergangs mit einer dynamischen Meßmethode bisher nur einmal von Prest und Porter [34] gebracht.

Entsprechend der linear viskoelastischen Theorie sollte sich das stationäre Rückstellvermögen bei niedrigen Kreisfrequenzen auch aus folgenden Beziehungen ergeben:

$$J_e = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{G''^2} \quad (5.2)$$

und

$$J_e = \frac{1}{2} \cdot \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega^2} \quad (5.3)$$

In der Abb. 54 ist der Verlauf von (G'/G''^2) red als Funktion der Kreisfrequenz doppelt logarithmisch wiedergegeben. Wie der

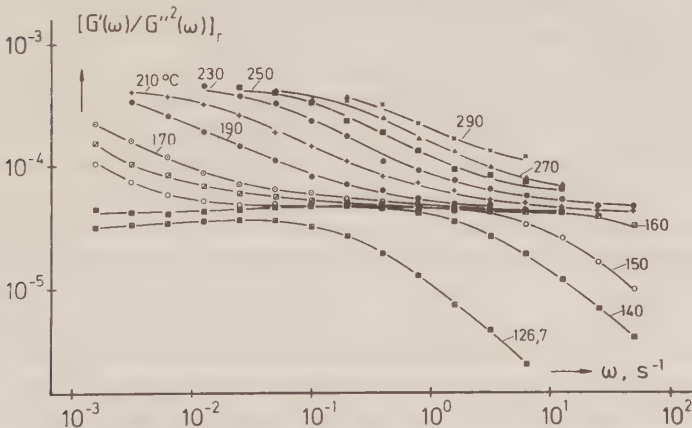


Abb. 54: Verlauf von $G'(\omega)/G''^2(\omega)$ reduziert mit der Kreisfrequenz

Verlauf der Masterkurven von $G'(\gamma)$ und $G''(\gamma)$ (siehe Abb. 42) zeigt, unterscheiden sich Speicher- und Verlustkomponente des Schubmoduls

bei der niedrigsten Frequenz um etwa den Faktor 100. Aus diesem Grund entspricht das Niveau des Plateaus in Abb. 54 dem der Speicherkomponente der Nachgiebigkeit. Da mit zunehmender Frequenz der Unterschied zwischen $G'(\gamma)$ und $G''(\gamma)$ kleiner wird, ist die durch den Verschlaufungsübergang hervorgerufene Stufenhöhe verringert.

Der Wert des stationären Rückstellvermögens wird auch aus Abb. 55 deutlich, in der der Logarithmus von $G' / (\omega \eta_0)^2$ -red. gegen

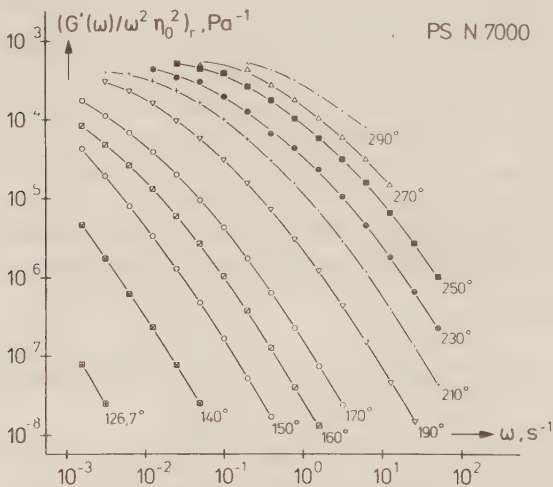


Abb. 55: Verlauf von $G'(\omega) / (\omega^2 \eta_0^2)$ reduziert mit der Kreisfrequenz

$\log \omega$ aufgetragen ist. Die für die jeweiligen Meßtemperaturen verwendeten Werte von η_0 wurden dabei entsprechend Gl. (4.10) aus den Kriechresultaten bei langen Zeiten erhalten.

Im Fließgebiet des Polymeren setzt sich die Nachgiebigkeitsfunktion aus dem stationären Rückstellvermögen und dem Fließterm t/η_0 zusammen:

$$J(t) = J_e + t/\eta_0 \quad (5.4)$$

Eine Bestimmung von J_e durch Substraktion von t/η_0 von $J(t)$ ist

nur schwer möglich, da bei langen Zeiten der Fließterm die gleiche Größenordnung wie die Nachgiebigkeit annimmt. Nach [35] ist dieses Subtraktionsverfahren nur bis $t/\eta_0 = 0,5 \cdot J(t)$ sinnvoll, so daß damit nur ein Teil des Verschlaufungsübergangs erfaßt werden kann.

Eine direkte Bestimmung von J_e ist durch Erholungsmessungen nach langen Kriechzeiten möglich. Die Ergebnisse solcher Messungen, die am Institut durchgeführt wurden [36] entsprechen gut den Resultaten der dynamischen Messung.

5.2 Molekulare Theorien

Die Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften polymerer Schmelzen vom molekularen Aufbau des Polymers ist seit langem Gegenstand von Untersuchungen, deren Ziel es ist, Modellvorstellungen zu entwickeln, die eine möglichst realistische Beschreibung des Verhaltens bei bekannten molekularen Parametern liefern können. Die Anfänge dieser Bestrebungen gehen auf Bueche [37] und Rouse [38] zurück, die für verdünnte polymere Lösungen eine molekulare Theorie erstellten. Grundlage dieser Modellvorstellung ist die Unterteilung einer betrachteten Polymerkette in eine Anzahl von Subketten, die aus starren Kugeln und elastischen Federn aufgebaut sind (bead spring model). Die Länge der Subketten wird so gewählt, daß die elastischen Eigenschaften der Subketten annähernd mit denen eines verknäulten Makromoleküls übereinstimmen. Das viskose Verhalten dieses Modells wird durch die Reibung der starren Kugeln bestimmt. Eine dynamische Belastung dieses Modells liefert ein diskretes Spektrum von Relaxationszeiten, aus denen die dynamischen Moduli berechnet werden können. Die Relaxationszeiten sind dabei direkt proportional zur Molekularmasse des Polymers. Da in dieser molekularen Theorie die hydrodynamischen Wechselwirkungen der Makromoleküle mit dem Umgebungsmedium vernachlässigt werden, läßt sich diese Modellvorstellung ohne weiteres auf niedermolekulare polymere Schmelzen durch Erhöhung des konstanten Reibungs-

faktors und der damit verbundenen Vergrößerung der charakteristischen Relaxationszeiten und der Viskosität übertragen [39, 40, 41]. Die Anwendbarkeit dieser Theorie ist durch eine kritische, durch die chemische Struktur des betrachteten Polymers gegebene Molekularmasse M_C begrenzt. Für $M < M_C$ ergibt sich die experimentell bestätigte [42] direkte Proportionalität der Viskosität η_0 mit der Molekularmasse M . Bei höhermolekularen Schmelzen hängt jedoch η_0 von der 3.4 ten oder 3.5 ten Potenz der Molekularmasse ab [42, 43, 44, 45]. Um den Gültigkeitsbereich der Rouse-Theorie auch auf polymere Schmelzen mit hoher Molekularmasse zu erweitern, wurde von Ferry [46] eine modifizierte Theorie vorgeschlagen, die eine Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der 3.4 ten Potenz der Molekularmasse beinhaltet. Diese verallgemeinerte Theorie liefert jedoch für monodisperse Polymere mit $M > M_C$ ein direkt proportional mit M ansteigendes stationäres Rückstellvermögen. Sie genügt damit nicht der Forderung nach einem von der Molekularmasse unabhängigen J_e [47, 48, 49]. Die experimentelle Bestätigung dieser Forderung konnte von Onogi [50] durch Messungen an engverteilten anionischen Polystyrolen erbracht werden. Eine entscheidende Verbesserung der theoretischen Ansätze wurde von De Gennes [51] durch die Idee eines Reptationsmodelles erreicht, das die Koppung der Polymerketten durch Verschlaufungen der Moleküle vorsieht. Auf dem Konzept der sich lösenden und wieder bildenden Verschlaufungen beruht auch die von Doi und Edwards [52, 53] vorgeschlagene molekulare Theorie, die das Verhalten einer Einzelkette beschreibt und damit die Berücksichtigung der schwer erfassbaren Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Polymerketten umgeht. Eine zusammenfassende Darstellung der wesentlichen Inhalte dieser Theorie kann bei Janeschitz-Kriegl [54] gefunden werden.

Die Vorstellung, die diesem sog. "slip-link-network model" zugrunde liegt, berücksichtigt die eingeschränkte Beweglichkeit einer Polymerkette im gummielastischen Zustand. Die augenblickliche Lage der Kette wird durch eine gewundene Röhre begrenzt,

innerhalb derer seitliche Positionsänderungen von Kettenteilen nur erschwert möglich sind. Eine Änderung der Gesamtkonfiguration einer Kette kann nur durch longitudinale Bewegung des Moleküls entlang der Röhre erfolgen. Die Kettenenden sind frei beweglich, während die bestehenden Verschlaufungen zwischen den Makromolekülen als Fixpunkte wirken, die nur durch Längsbewegungen der Moleküle aufgehoben oder gebildet werden können. Wenn die Ketten genügend lang sind, wird nach einer Deformation des Polymers die Wiederherstellung des Gleichgewichtszustandes durch drei Relaxationsphasen bestimmt. Die erste Phase beschreibt die Gleichgewichtseinstellung der durch die makroskopische Deformation veränderten Lage der Monomere. Da diese Relaxation sehr schnell abläuft, ist eine meßtechnische Erfassung im Gebiet der Schmelze nicht möglich. Der zweite Relaxationsprozeß wird durch die Wiederherstellung der Gleichgewichtslänge einer betrachteten Röhre nach einer Deformation bestimmt. Zur Beschreibung der linear-viskoelastischen Eigenschaften ist die Bedeutung dieser zweiten Phase untergeordnet, da sich entsprechend der kleinen Deformationen die Länge einer betrachteten Röhre nur wenig ändert. Die dritte Phase, in der sich die Verschlaufungen durch longitudinale Diffusion der Makromoleküle in den Röhren lösen und wieder bilden, geht am langsamsten vor sich und ist der zur Berechnung der Eigenschaften der Schmelze ausschlaggebende Prozeß. Die Modellvorstellung nach Doi und Edwards macht deutlich, daß bei polydispersen Polymeren kurze Ketten mit wenigen Verschlaufungspunkten die Fließeigenschaften begünstigen, während lange Ketten mit entsprechend vielen Kopplungsstellen den wesentlichen Beitrag zum elastischen Verhalten liefern. Die Einschränkungen und Vereinfachungen, die zu einer handhabbaren mathematischen Formulierung der Doi-Edwards-Theorie notwendig sind, sind bei [54] angegeben.

5.2.1 Monodisperse Polymere

Im Falle einer monodispersen polymeren Substanz, bei der alle Einzelketten die gleiche Länge und damit die gleiche Molekularmasse besitzen, lassen sich nach Doi und Edwards die Frequenzabhängigkeiten von Speicher- und Verlustkomponente des Schubmoduls berechnen zu:

$$G'(\omega) = \frac{3}{5} G_0 \cdot \sum_p \frac{8}{p^2 \pi^2} \cdot \frac{\tau_p^2 \omega^2}{1 + \tau_p^2 \omega^2} \quad (5.5)$$

und

$$G''(\omega) = \frac{3}{5} G_0 \cdot \sum_p \frac{8}{p^2 \pi^2} \cdot \frac{\tau_p \omega}{1 + \tau_p^2 \omega^2} \quad (5.6)$$

Dabei sind: G_0 ... konstanter Parameter mit der Dimension eines Schubmoduls (unabhängig von M)
 p ... ungerade Zahl: $p = 1, 3, 5 \dots$
 τ_p ... Relaxationszeit mit

$$\tau_p = \frac{\tau_c}{p^2} \quad (5.7)$$

Für die Abhängigkeit der längsten Relaxationszeit τ_c von der Molekularmasse des Polymeren gilt folgende Beziehung:

$$\tau_c = \frac{\xi b^2}{2 \pi K T} \cdot \frac{M^3}{M_e M_g^2} \quad (5.8)$$

ξ ... Reibungskoeffizient
 b ... Länge einer Monomereinheit
 K ... Boltzmannkonstante
 T ... absolute Temperatur
 M ... Molekularmasse einer Kette
 M_g ... Molekularmasse eines Monomers
 M_e ... Molekularmasse zwischen zwei Verschlaufungspunkten

Betrachtet man die Grenzwerte der durch die Gl. (5.5) und (5.6) gegebenen Moduli für $\omega \rightarrow \infty$, wird deutlich, daß bei hohen Frequenzen

der Verlustmodul gegen Null abfällt, während sich $G'(\omega)$ einem konstanten Wert annähert:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) = \frac{3}{5} \cdot \frac{8}{\pi} \cdot G_0 \sum_p \frac{1}{p^2} = \frac{3}{5} \cdot G_0 = G_0^* \quad (5.9)$$

G_0^* stellt somit die Höhe des gummielastischen Plateaus im Verlauf von $G'(\omega)$ für monodisperse Polymere dar. Entsprechend der gummielastischen Theorie ergibt sich für $M > M_e$ zwischen G_0^* und der Molekularmasse zwischen den Verschlaufungstellen M_e ein Zusammenhang der Form:

$$G_0^* = \frac{R \cdot T \cdot \rho}{M_e} \quad (5.10)$$

mit

ρ ... Dichte des Polymeren bei der Temperatur T
 R ... Gaskonstante

Im Fließgebiet des Polymeren werden die rheologischen Eigenschaften des Materials durch zwei Kenngrößen charakterisiert. Die Viskosität η_0 und der erste Normalspannungskoeffizient N_1 können bei bekanntem Verlauf von Speicher- und Verlustkomponente des Schubmoduls mit der Frequenz direkt aus der Grenzbetrachtung für $\omega \rightarrow 0$ erhalten werden zu:

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \quad (5.11)$$

und

$$N_1 = 2 \cdot \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega} \quad (5.12)$$

Bestimmt man diese Kenngrößen aus Gl. (5.5) und (5.6) ergeben

sich die folgenden Beziehungen:

$$\eta_0 = \frac{8}{\pi} \cdot G_o^* \cdot \tau_c \cdot \sum_p \frac{1}{p^4} \quad (5.13)$$

und

$$N_1 = 2 \cdot \frac{8}{\pi} \cdot G_o^* \cdot \tau_c^2 \cdot \sum_p \frac{1}{p^6} \quad (5.14)$$

Die Viskosität η_0 ist demnach proportional zur dritten Potenz der Molekularmasse M . Diese Abhängigkeit wird für Polymere mit hohen Molekularmassen auch von Grassley [55] bestätigt. Der scheinbare Widerspruch zu der vielfach angenommenen Molekularmassenabhängigkeit der Viskosität mit der 3,4 ten oder 3,5 ten Potenz fällt bei kritischer Betrachtung der experimentellen Resultate jedoch weniger stark ins Gewicht. Zum einen ist eine genaue Bestimmung von η_0 experimentell sehr schwierig durchführbar, zum anderen kann nicht von einer exakten Monodispersität des jeweilig vermessenen Polymeren ausgegangen werden. Dies ist neben der aufwendigen Herstellungsweise von molekular einheitlichen Substanzen auch durch die Methoden der molekularen Charakterisierung begründet, die keine fehlerfreie Bestimmung der molekularen Kenngrößen gewährleisten können.

Mit den Gl. (5.13) und (5.14) kann nach [56] das stationäre Rückstellvermögen eines monodispersen Polymeren 0J_e bestimmt werden zu:

$$^0J_e = \frac{N_1}{2 \cdot \eta_0^2} = \frac{1}{G_o^*} \cdot \frac{\pi^2}{8} \cdot \frac{\sum_p \frac{1}{p^6}}{\left(\sum_p \frac{1}{p^4} \right)^2} \quad (5.15)$$

0J_e ist damit unabhängig von der Molekularmasse M . Für $p \rightarrow \infty$ erhält man dann:

$$^0J_e = \frac{1,2}{G_o^*} \quad (5.16)$$

Die Resultate der Berechnungen von $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ gemäß Gl.(5.5) und (5.6) für ein monodisperses Polymer mit $M = 500 \text{ kg/mol}$ unter

Vorgabe eines fiktiven Wertes von G_0 und τ_c sind in der Abb. 56 als durchgezogene Linien in doppelt logarithmischer Auftragung

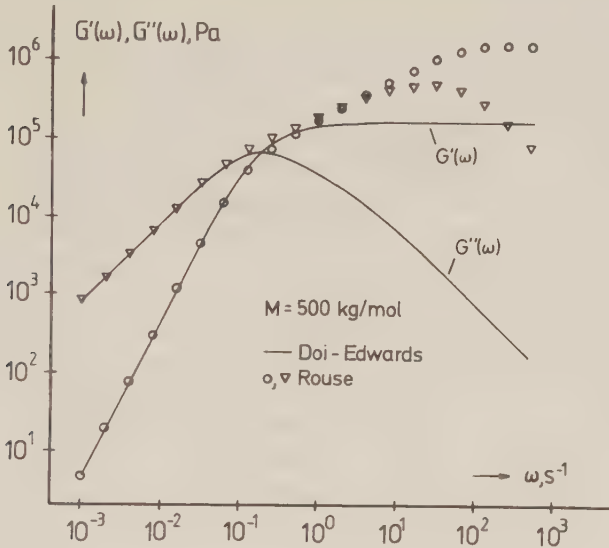


Abb. 56: Vergleich der Frequenzabhängigkeit der Moduli nach Rouse und Doi-Edwards für $M = 500$ kg/mol

wiedergegeben. Bei niedrigen Frequenzen (Fließbereich) verhalten sich Speicher- und Verlustkomponente des Moduls proportional zu ω^2 bzw. ω . Mit zunehmender Frequenz fällt $G''(\omega)$ nach Durchlaufen eines Maximums gegen 0 ab. Im Verlauf von $G'(\omega)$ zeigt sich ein relativ scharfer Übergang vom Fließbereich zum gummielastischen Plateau, in dem $G'(\omega)$ konstant ist. Die aus $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ berechnete Speicherkomponente der Nachgiebigkeit ist über den gesamten Bereich frequenzunabhängig. Dies ist in Abb. 57 dargestellt, in der $J'(\omega)$ doppelt logarithmisch gegen ω aufgetragen ist (durchgezogene Linie).

In den Abb. 56 und 57 sind für das gleiche fiktive Polymer die entsprechenden Ergebnisse der modifizierten Rouse-Theorie

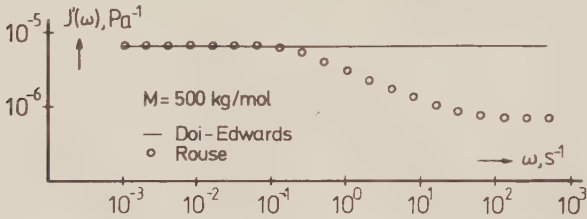


Abb. 57: Vergleich der Speicherkomponente der Nachgiebigkeit nach Rouse und Doi-Edwards für $M = 500 \text{ kg/mol}$.

gegenübergestellt (Kreise und Dreiecke). Nach Rouse ist die Frequenzabhängigkeit der Moduli gegeben mit:

$$G'(\omega) = \tilde{G}_0 \cdot \sum_{1,2,3}^N \frac{\tau_i^2 \omega^2}{1 + \tau_i^2 \omega^2} \quad (5.17)$$

und

$$G''(\omega) = \tilde{G}_0 \cdot \sum_{1,2,3}^N \frac{\tau_i \omega}{1 + \tau_i^2 \omega^2} \quad (5.18)$$

mit $\tilde{G}_0 \dots$ Konstante mit der Dimension eines Schubmoduls

und

$$\tau_i = \frac{\tau_1}{i^2} \quad ; \quad N = \frac{M}{M_e}$$

unter der Annahme von $M_e = 20 \text{ kg/mol}$ ergibt sich für $M = 500 \text{ kg/mol}$ die Summation über $N = 25$ in den obigen Beziehungen. Um einen sinn-

vollen Vergleich der Rouse-Theorie mit dem Ansatz von Doi und Edwards zu ermöglichen, wurden die durch die Gl. (5.11) und (5.12) definierten Größen η_0 und N_1 in beiden Theorien gleichgesetzt. Damit sind die längste Relaxationszeit im Rouse-Spektrum und der Wert von $\tilde{G}_0$ festgelegt.

Erwartungsgemäß zeigt sich im Fließgebiet des Polymeren eine exakte Übereinstimmung im Verlauf der nach beiden Theorien berechneten Moduli. Im gummielastischen Bereich steigt jedoch die nach Rouse bestimmte Speicherkomponente des Schubmoduls mit der doppelt logarithmischen Steigung $1/2$ an. Bei hohen Frequenzen wird bei diesem Polymer im betrachteten Frequenzbereich ein konstantes Niveau in $G'(\omega)$ erreicht, das jedoch um mehr als eine Dekade über dem Wert von G_0^* liegt. Ändert man die Anzahl der aufsummierten Terme N , bleibt die Übereinstimmung im Fließgebiet erhalten. Mit abnehmender Anzahl sinkt aber das Niveau von $G'(\omega)$ bei hohen Frequenzen. Gleichzeitig verringert sich der Frequenzbereich, in dem $G'(\omega)$ proportional $\omega^{-1/2}$ ist.

Führt man die gleichen Berechnungen mit kleinerer Molekularmasse des fiktiven Polymers durch, zeigt sich neben der Verschiebung der Frequenzlage der Moduli, eine abnehmende Abweichung im gummielastischen Plateau. Für $M = M_e = 20 \text{ kg/mol}$ stimmen beide Theorien überein. Die vergleichende Betrachtung macht deutlich, daß für $M > M_e$ die mechanischen Eigenschaften des Polymers im gummielastischen Bereich mit der Rouse-Rheorie nicht richtig beschrieben werden können. Dies geht auch aus dem Verlauf der Speicherkomponente der Nachgiebigkeit hervor (Abb.57), die mit zunehmender Frequenz deutlich gegenüber dem frequenzunabhängigen Verlauf von $J'(\omega)$ nach Doi und Edwards abfällt. Da in der Rouse-Theorie dem durch die Verschlaufungen hervorgerufenen temporären Netzwerk nicht in richtiger Weise Rechnung getragen wird, sollte die Anwendbarkeit dieser Modellvorstellung auf verdünnte Polymerlösungen und niedermolekulare Schmelzen beschränkt bleiben. Bei den nachfolgenden Berechnungen der Eigenschaften binärer Systeme und von PS N 7000 wird deshalb die von Doi und Edwards angenommene Frequenzabhängigkeit der Moduli zugrunde gelegt.

5.2.2 Binäre polymere Mischungen

Betrachtet man eine polymere Substanz, die nur aus zwei unterschiedlichen Kettentypen mit den Molekularmassen M_1 und M_2 aufgebaut ist, liegt die Vermutung nahe, daß sich die Beiträge der beiden Kettenspezies zu den Komponenten des Schubmoduls additiv verhalten. Bei der Gewichtung der Anteile sollte dann die Häufigkeit des Vorkommens der beiden Kettentypen linear berücksichtigt werden.

Nimmt man eine Modells substanz an, in der nur zwei Kettentypen mit $M_1 = 1 \cdot 10^2$ kg/mol und $M_2 = 5 \cdot 10^2$ kg/mol vertreten sind, lassen sich entsprechend der gewählten Häufigkeitsverteilung der Komponenten, Speicher- und Verlustkomponente des Schubmoduls durch Summation der Einzelbeiträge berechnen. Das Ergebnis der Berechnung der Speicherkomponente der Nachgiebigkeit aus den so erhaltenen Moduli zeigt Abb. 58, in der $J'(\omega)$ für vier vorgege-

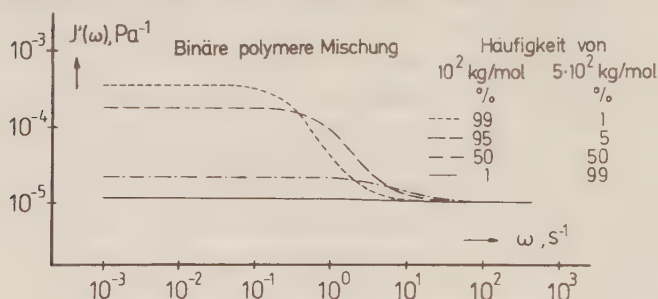


Abb. 58: Verlauf von $J'(\omega)$ für verschiedene binäre Mischungen monodisperser Polymere

bene Verteilungen der Kettentypen doppelt logarithmisch gegen die Kreisfrequenz aufgetragen ist. Bei der Berechnung der dargestellten Funktionen wurde ein stationäres Rückstellvermögen eines monodispersen Polymeren mit $^0J_e = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ angenommen. Bei 100 %iger Häufigkeit der einzelnen Mischungskomponenten stellt sich ein frequenzunabhängiges $J'(\omega)$ ein (siehe auch Abb. 57). Mischt man zu den niedriger molekularen Ketten 1 % mit M_2 zu, zeigt der Verlauf

von $J'(\omega)$ eine ausgeprägte Stufenbildung. Bei niedrigen Frequenzen wird ein konstanter Grenzwert erreicht, während sich im hohen Frequenzbereich $J'(\omega)$ dem Wert von 0J_e annähert. Erhöht man die Zugabe von höhermolekularem Anteil, nimmt die Stufenhöhe ab. Bei einem 1% igen Anteil von Ketten mit M_1 liegt $J'(\omega)$ der Mischung bei niedrigen Frequenzen nur unwesentlich über 0J_e . Geringste Zusätze von hochmolekularen Ketten bewirken demnach eine deutliche Zunahme des elastischen Anteils im viskoelastischen Verhalten. Die Konzentrationsabhängigkeit des elastischen Anteils ist für sieben binäre Mischungen mit $M_1 = 1 \cdot 10^2$ kg/mol und 50 kg/mol $< M_2 < 1 \cdot 10^3$ kg/mol in der Abb. 59 wiedergegeben, in der der Logarithmus von J_e der

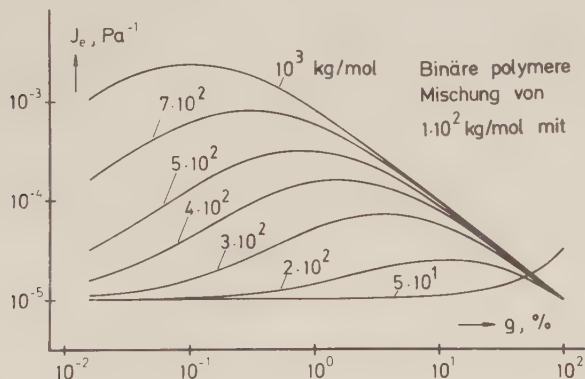


Abb. 59: Abhängigkeit des stationären Rückstellvermögens von der Konzentration der Mischungskomponenten

Mischung als Funktion des Logarithmus der Konzentration g der Ketten mit M_2 dargestellt ist. Mit abnehmender Konzentration des höhermolekularen Anteils steigt das stationäre Rückstellvermögen bis zum Erreichen eines Maximums an, das sich mit zunehmender Molekularmasse zu niedrigeren Konzentrationen verschiebt. Bei konstanter Konzentration nimmt die Stufenhöhe im Verlauf von $J'(\omega)$ mit steigender Molekularmasse zu.

5.3 Zusammenhang des dynamisch-mechanischen Verhaltens der Schmelze mit ihrer Molmassenverteilung

Die molekulare Charakterisierung des Probenmaterials PS N 7000 durch die Gelpermeationschromatographie ergab diskrete Werte der Polymerkonzentrationen $c(M_i)$ der Fraktionen mit den Molekularmassen $30,6 \text{ kg/mol} < M_i < 4,84 \cdot 10^3 \text{ kg/mol}$. Nach der Bestimmung der Mittelwerte M_w und M_n kann unter der Annahme einer logarithmischen Normalverteilung für die Molmassenverteilungsfunktion (Gl. (3.5)) die Häufigkeitsverteilungsfunktion $g(M_i)$ ermittelt werden (Gl. (3.8)). Da jedem einzelnen Kettentyp mit der gemessenen Molmasse M_i eine Relaxationszeit τ_{Ci} nach Gl. (5.8) zugeordnet werden kann, ergibt sich eine der Molmassenverteilung analoge Verteilung der Relaxationszeiten. Die mit den diskreten Relaxationszeiten berechenbaren Komponenten des Schubmoduls (Gl. (5.5) und Gl. (5.5)) können dann entsprechend der für die Molmasse M_i bestimmten Häufigkeit $g(M_i)$ mit

$$\sum g(M_i) = 1$$

aufsummiert werden:

$$G'(\omega) = \sum_i g(M_i) \cdot \frac{3}{5} \cdot G_0 \sum_p \frac{8}{p^2 \pi^2} \cdot \frac{\tau_{p_i}^2 \omega^2}{1 + \tau_{p_i}^2 \omega^2} \quad (5.19)$$

und

$$G''(\omega) = \sum_i g(M_i) \cdot \frac{3}{5} \cdot G_0 \sum_p \frac{8}{p^2 \pi^2} \cdot \frac{\tau_{p_i} \omega}{1 + \tau_{p_i}^2 \omega^2} \quad (5.20)$$

mit

$$\tau_{p_i} = \frac{\tau_{C_i}}{p^2}$$

Das Ergebnis der Berechnungen mit diesen Beziehungen für eine Temperatur $T = 210^\circ\text{C}$ und einem von M_i unabhängigen vorgegebenen Wert von $G_0 = 2,92 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ist in der Abb. 60 wiedergegeben, in der die experimentell ermittelten Masterkurven der Moduli $G'(\gamma)$ und $G''(\gamma)$ (durchgezogene Linien) mit den berechneten Daten (Kreise)

verglichen sind. Die Summation der diskreten Speicher- und Verlustmoduli erfolgte dabei mit 32 Relaxationszeiten τ_{ci} entsprechend den in i Fraktionen gemessenen Molmassen M_i von $M_i = 30,6$ kg/mol bis zu einem maximalen Wert von $M_{32} = 1,06 \cdot 10^3$ kg/mol. Wegen der Meßungenauigkeit der gel-permeationschromatographischen Bestimmung im hochmolekularen Bereich wurden längere Relaxationszeiten nicht berücksichtigt. Die von der dritten Potenz der Molmasse abhängige Relaxationszeit wurde berechnet zu:

$$\tau_{ci} = 9,281 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{M_i^3}{M_e \cdot M_g^2} \quad [s] \quad (5.21)$$

mit $M_g(\text{PS}) = 1,0412 \cdot 10^{-1}$ kg/mol.

Nach Gl. (5.10) ergibt sich mit dem vorgegebenen Wert für G_0 eine Molmasse zwischen den Verschlaufungen von $M_e = 13,1$ kg/mol. Wie die Abb. 60 verdeutlicht, zeigt sich im angegebenen Frequenz-

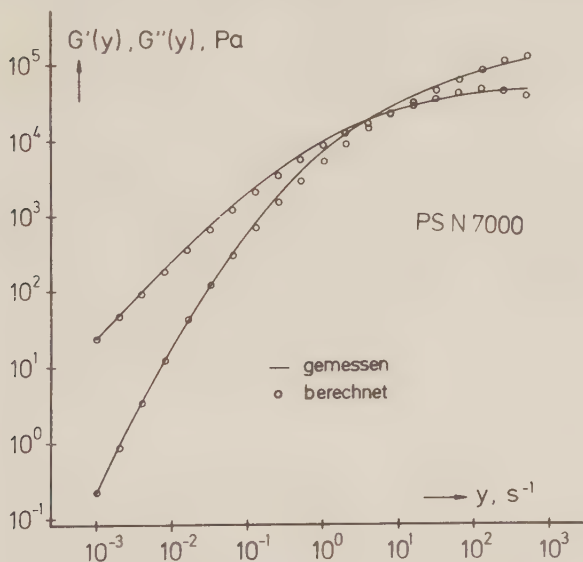


Abb. 60: Vergleich der gemessenen Masterkurven der Moduli mit den nach Doi und Edwards berechneten Werten.

gebiet, das mit der Hälfte des gummielastischen Plateaus und dem Fließgebiet den Gültigkeitsbereich der Doi-Edwards-Theorie umfaßt, vor allem bei niedrigen Frequenzen eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Masterkurven.

In der Abb. 61 sind die Masterkurven von $J'(y)$ dargestellt, die aus den theoretischen und gemessenen Werten der Masterkurven

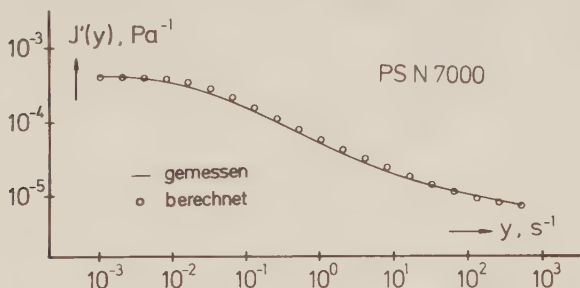


Abb. 61: Vergleich der gemessenen Masterkurve von $J'(y)$ mit nach Doi und Edwards berechneten Daten.

von $G'(y)$ und $G''(y)$ bei gleicher reduzierter Kreisfrequenz berechnet wurden. Die dem Verschlaufungsübergang zugeordnete Stufenbildung im Verlauf der Speicherkomponente der Nachgiebigkeit wird mit dem theoretischen Ansatz von Doi und Edwards gut beschrieben. Bei niedrigen und hohen Frequenzen stimmen die berechneten Werte nahezu mit den experimentellen Masterkurven überein. Lediglich im mittelfrequenten Bereich treten geringfügige Abweichungen auf. Eine tabellarische Aufstellung von gemessenen und berechneten Daten ist im Anhang (Tab. A4) wiedergegeben.

Betrachtet man die in den Abb. 60 und 61 gezeigten Resultate, so muß festgestellt werden, daß mit der von Doi und Edwards angegebenen Frequenzabhängigkeit der Moduli und einem Relaxationszeitspektrum proportional zur dritten Potenz der Molmassenverteilung eine additive Mischungsregel entsprechend der Häufigkeitsverteilungsfunktion der Molmassen eine gute Beschreibungsmöglichkeit des dynamisch-mechanischen Verhaltens des vermes-

nen handelsüblichen Polystyrols bietet. Eine Änderung der Molmassenabhängigkeit der Relaxationszeiten zur 3.4 ten Potenz führt bei diesem Material zu einer schlechteren Anpassung an die experimentellen Ergebnisse.

Versucht man, die gemessenen Daten mit der von Rouse vorgeschlagenen Frequenzabhängigkeit der Moduli anzunähern, erhält man nur im Fließgebiet eine befriedigende Übereinstimmung. Die mit einer durch die Molekularmasse M_i bestimmten Anzahl Terme N aufsummierten Moduli, können im gummielastischen Plateau nur unzureichend mit den gemessenen Masterkurven in Einklang gebracht werden. Dieses Verhalten wird auch aus dem Verlauf der Speicherkomponente $J'(\omega)$ deutlich. Wie bereits für monodisperse Polymere dargelegt, muß wegen der Existenz von Verschlaufungen in hochmolekularen polydispersen Systemen von einer Rouse-Abhängigkeit der dynamischen Eigenschaften abgesehen werden.

6. Literaturübersicht

1. Morrison, T.E., L.J. Zapas, T.W. De Witt, Rev. Sci. Instr. 26, 357 (1955)
2. Duiser, J.A., Doctoral Thesis Leiden (1965)
3. Den Otter, J.L., Doctoral Thesis Leiden (1957)
4. Nijenhuis, K., Doctoral Thesis Delft (1979)
5. Oka, S., in F.R. Eirich (Ed), Rheology, Vol. 3, Academic Press, New York, S. 42-49 (1960)
6. Eswaren, R., H. Janeschitz-Kriegl, J. Schijf, Rh. Ac. 3, 83 (1963)
7. Wales, J.L.S., J.L. den Otter, H. Janeschitz-Kriegl, Rh. Ac. 4, 146 (1964)
8. Weissenberg, K., B. Rabinowitsch, Z. Phys. Chem. A 145, 1 (1929)
9. Timoshenko, S.P., J.N. Goodier in Theory of Elasticity S. 310, Tokyo (1970)
10. Bagley, E., J. Appl. Physics 28, 624 (1957)
11. Laun, H.M., Rh. Ac. 22, 171 (1983)
12. Winter, H.H., Diss. habil. Stuttgart (1976)
13. Puta, R., Diplomarbeit Erlangen (1984)
14. Pfandl, W., Diplomarbeit Erlangen (1977)
15. Zahradnik, F., private Mitteilung
16. Piejko, K.-E., Dissertation, Bayreuth (1982)
17. Tung, L.H., in Polymer Fractionation, New York (1967)
18. Elias, H.-G., Makromoleküle, S. 265, Heidelberg (1971)

19. Greiner, R., private Mitteilung
20. Schwarzl, F.R., Rh. Ac. 9, 382-395 (1970)
21. Pfandl, W., F.R. Schwarzl, G. Link, Rh. Ac. (1984) im Druck
22. Lorenz, E., Diplomarbeit Erlangen (1983)
23. Link, G., private Mitteilung
24. Williams, M.L., R.F. Landel, J.D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3701 (1955)
25. Meissner, J., J. Appl. Polym. Sci. 16, 2877 (1972)
26. Schwarzl, F.R., private Mitteilung
27. Cox, W.P., E.H. Merz, J. Polym. Sci. 28, 619 (1958)
28. Görner, H.J., Diplomarbeit Erlangen (1980)
29. Paptistella, E., Diplomarbeit Erlangen (1981)
30. Franze, H., Diplomarbeit Erlangen (1982)
31. Kersch, A., Diplomarbeit Erlangen (1982)
32. Schwarzl, F.R., Pure and Appl. Chem. 23, 219-234 (1970)
33. Schwarzl, F.R., Rh. Ac. 8, 6-17 (1969)
34. Prest, W.M., R.S. Porter, Poly. J., Vol. 4, No. 2, 154-162 (1973)
35. Plazek, D.J., J. Chelko, Polymer 18, 15 (1977)
36. Frank, P., Diplomarbeit Erlangen (1984)
37. Bueche, F., J. Chem. Phys. 20, 1959 (1952)
38. Rouse, P.E., J. Chem. Phys. 21, 1272-1280 (1953)

39. Ferry, J.D., R.F. Landel, M.L. Williams, J. Appl. Phys. 26, 359 (1955)
40. Bueche, F., J. Appl. Phys. 26, 738 (1955)
41. Chompff, A.J., W. Prius, J. Chem. Phys. 48, 235 (1968)
42. Berry, G.C., T.G. Fox, Adv. Polym. Sci. 5, 261 (1968)
43. Zosel, A., Rh. Ac. 10, 215 (1971)
44. Plazek, D.J., P. Agarwal, J. Appl. Polym. Sci. 22, 2127 (1978)
45. Münstedt, H., Rh. Ac. 14, 1077 (1975)
46. Ferry, D.J., Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley & Sons, Inc., New York (1980)
47. Mieras, H.J.M.A., C.F.H. van Rijn, Nature 218, 865 (1968)
48. Tobolsky, A.V., R. Schaffhauser, R. Böhme, Polym. Lett. 2, 103 (1964)
49. Grassley, W.W., Adv. Polym. Sci. 16, 1 (1974)
50. Onogi, S., T. Masuda, K. Kitagawa, Macromolecules 3, 109 (1970)
51. De Gennes, P.G., J. Chem. Phys. 55, 572 (1971)
52. Doi, M., S.F. Edwards, J. Chem. Soc., Faraday Transactions II, 74, 1789, 1802, 1819 (1978), *ibid.* 75, 38 (1979)
53. Doi, M., J. Polym. Sci., Phys. Ed. 18, 1005 (1980)
54. Janeschitz-Kriegl, H., Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence, Springer Verlag, Berlin (1983)
55. Grassley, W.W., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 18, 27 (1980)
56. Lodge, A.S., Elastic Liquids, Academic Press, New York (1964)

7. Anhang

Tab.A1: Resultate der GPC-Messung mit Molmassenverteilungsfunktion $w(M)$ und Häufigkeitsverteilungsfunktion $g(M)$

Fraktion	Konzentr. g/l	Mol.-masse kg/mol	$w(M)$ mol/kg	$g(M)$ mol/kg
1	2.00E-06	3.06E+01	6.73E-04	4.00E-03
2	4.21E-06	3.22E+01	7.40E-04	4.18E-03
3	5.06E-06	3.67E+01	9.27E-04	4.59E-03
4	6.24E-06	4.17E+01	1.13E-03	4.93E-03
5	5.03E-06	4.68E+01	1.32E-03	5.16E-03
6	1.28E-05	4.98E+01	1.43E-03	5.25E-03
7	1.05E-05	5.15E+01	1.49E-03	5.28E-03
8	6.54E-06	5.49E+01	1.60E-03	5.33E-03
9	8.65E-06	5.50E+01	1.61E-03	5.33E-03
10	7.29E-06	5.73E+01	1.68E-03	5.35E-03
11	1.47E-05	5.77E+01	1.69E-03	5.35E-03
12	1.81E-05	6.06E+01	1.78E-03	5.35E-03
13	2.15E-05	6.95E+01	2.01E-03	5.26E-03
14	2.58E-05	7.77E+01	2.17E-03	5.09E-03
15	3.16E-05	8.66E+01	2.31E-03	4.86E-03
16	3.80E-05	1.00E+02	2.44E-03	4.45E-03
17	4.66E-05	1.09E+02	2.50E-03	4.17E-03
18	5.42E-05	1.26E+02	2.53E-03	3.65E-03
19	6.22E-05	1.45E+02	2.49E-03	3.13E-03
20	7.07E-05	1.66E+02	2.40E-03	2.63E-03
21	7.69E-05	1.89E+02	2.26E-03	2.17E-03
22	8.16E-05	2.16E+02	2.07E-03	1.74E-03
23	8.46E-05	2.48E+02	1.85E-03	1.36E-03
24	8.61E-05	2.83E+02	1.62E-03	1.04E-03
25	8.53E-05	3.26E+02	1.37E-03	7.66E-04
26	8.44E-05	3.73E+02	1.14E-03	5.57E-04
27	8.20E-05	4.34E+02	9.02E-04	3.78E-04
28	7.80E-05	5.05E+02	6.90E-04	2.48E-04
29	7.24E-05	6.07E+02	4.79E-04	1.43E-04
30	6.38E-05	7.27E+02	3.20E-04	8.03E-05
31	5.23E-05	8.53E+02	2.16E-04	4.62E-05
32	4.03E-05	1.06E+03	1.20E-04	2.06E-05
33	2.83E-05	1.30E+03	6.53E-05	9.15E-06
34	1.76E-05	1.59E+03	3.39E-05	3.88E-06
35	9.23E-06	2.01E+03	1.47E-05	1.33E-06
36	4.24E-06	2.70E+03	4.66E-06	3.14E-07
37	4.57E-07	2.92E+03	3.36E-06	2.09E-07
38	1.08E-06	4.84E+03	3.39E-07	1.27E-08

Tab.A2: Geglattete Masterkurve der zeitabhängigen
Nachgiebigkeit $J(t)$

Zeit s	$J(t)$ Pa
3.20E+04	1.30E+00
1.60E+04	6.50E-01
8.00E+03	3.25E-01
4.00E+03	1.63E-01
2.00E+03	8.15E-02
1.00E+03	4.08E-02
5.00E+02	2.04E-02
2.50E+02	1.03E-02
1.25E+02	5.34E-03
6.40E+01	2.78E-03
3.20E+01	1.41E-03
1.60E+01	7.61E-04
8.00E+00	4.32E-04
4.00E+00	2.46E-04
2.00E+00	1.50E-04
1.00E+00	9.28E-05
5.00E-01	5.96E-05
2.50E-01	4.02E-05
1.25E-01	2.81E-05
6.40E-02	2.08E-05
3.20E-02	1.58E-05
1.60E-02	1.31E-05
8.00E-03	1.03E-05
4.00E-03	8.62E-06
2.00E-03	7.31E-06
1.00E-03	6.40E-06
5.00E-04	5.48E-06
2.50E-04	4.65E-06
1.25E-04	4.02E-06
6.40E-05	3.42E-06
3.20E-05	2.83E-06
1.60E-05	2.31E-06
8.00E-06	1.76E-06
4.00E-06	1.28E-06
2.00E-06	8.65E-07
1.00E-06	5.50E-07

Tab.A3: Geglattete Masterkurven von Speicher- und Verlustkomponenten des Schubmoduls und der Nachgiebigkeit

Frequenz s	$G'(\omega)$ Pa	$G''(\omega)$ Pa	$J'(\omega)$ Pa^{-1}	$J''(\omega)$ Pa^{-1}
1.00E-03	2.20E-01	2.32E+01	4.08E-04	4.30E-02
2.00E-03	8.70E-01	4.64E+01	4.03E-04	2.15E-02
4.00E-03	3.30E+00	9.28E+01	3.82E-04	1.07E-02
8.00E-03	1.20E+01	1.85E+02	3.49E-04	5.38E-03
1.60E-02	3.90E+01	3.71E+02	2.80E-04	2.66E-03
3.20E-02	1.15E+02	7.19E+02	2.16E-04	1.35E-03
6.40E-02	3.20E+02	1.30E+03	1.78E-04	7.25E-04
1.28E-01	8.00E+02	2.32E+03	1.32E-04	3.85E-04
2.56E-01	1.90E+03	3.95E+03	9.88E-05	2.05E-04
5.12E-01	3.82E+03	6.51E+03	6.70E-05	1.14E-04
1.00E+00	7.00E+03	9.99E+03	4.70E-05	6.71E-05
2.00E+00	1.21E+04	1.39E+04	3.56E-05	4.09E-05
4.00E+00	1.95E+04	1.85E+04	2.69E-05	2.56E-05
8.00E+00	2.79E+04	2.32E+04	2.11E-05	1.76E-05
1.60E+01	3.95E+04	2.88E+04	1.65E-05	1.20E-05
3.20E+01	5.48E+04	3.35E+04	1.32E-05	8.12E-06
6.40E+01	6.74E+04	3.76E+04	1.13E-05	6.31E-06
1.28E+02	8.36E+04	4.18E+04	9.56E-06	4.78E-06
2.56E+02	1.02E+05	4.41E+04	8.25E-06	3.57E-06
5.12E+02	1.21E+05	4.74E+04	7.16E-06	2.80E-06
1.00E+03	1.42E+05	5.40E+04	6.15E-06	2.33E-06
2.00E+03	1.65E+05	6.50E+04	5.24E-06	2.06E-06
4.00E+03	1.95E+05	8.60E+04	4.29E-06	1.89E-06
8.00E+03	2.30E+05	1.25E+05	3.35E-06	1.82E-06
1.60E+04	2.55E+05	1.90E+05	2.52E-06	1.87E-06
3.20E+04	3.00E+05	3.10E+05	1.61E-06	1.66E-06
6.40E+04	3.60E+05	5.30E+05	8.76E-07	1.29E-06
1.28E+05	4.50E+05	9.50E+05	4.07E-07	8.59E-07
2.56E+05	5.80E+05	1.65E+06	1.89E-07	5.39E-07
5.12E+05	8.20E+05	3.00E+06	8.47E-08	3.10E-07
1.00E+06	1.15E+06	5.50E+06	3.64E-08	1.74E-07

Tab.A4: Vergleich der gemessenen Masterkurven mit den nach Doi und Edwards berechneten Werten

Frequenz, s	$G'(\omega)$, Pa gem.	$G'(\omega)$, Pa ber.	$G''(\omega)$, Pa gem.	$G''(\omega)$, Pa ber.	$J'(\omega)$, Pa ⁻¹ gem.	$J'(\omega)$, Pa ⁻¹ ber.
1.00E-03	2.20E-01	2.09E-01	2.32E+01	2.28E+01	4.08E-04	4.00E-04
2.00E-03	8.70E-01	8.34E-01	4.64E+01	4.57E+01	4.03E-04	3.99E-04
4.00E-03	3.30E+00	3.28E+00	9.28E+01	9.11E+01	3.82E-04	3.85E-04
8.00E-03	1.20E+01	1.24E+01	1.85E+02	1.80E+02	3.49E-04	3.22E-04
1.60E-02	3.90E+01	4.23E+01	3.71E+02	3.47E+02	2.80E-04	3.44E-04
3.20E-02	1.15E+02	1.22E+02	7.19E+02	6.48E+02	2.16E-04	2.80E-04
6.40E-02	3.20E+02	3.02E+02	1.30E+03	1.16E+03	1.78E-04	2.10E-04
1.28E-01	8.00E+02	6.78E+02	2.32E+03	2.00E+03	1.32E-04	2.10E-04
2.56E-01	1.90E+03	1.42E+03	3.95E+03	3.32E+03	9.88E-05	1.51E-04
5.12E-01	3.82E+03	2.78E+03	6.51E+03	5.27E+03	6.70E-05	1.08E-04
1.00E+00	7.00E+03	5.08E+03	9.99E+03	7.95E+03	4.70E-05	7.83E-05
2.00E+00	1.21E+04	8.69E+03	1.39E+04	1.14E+04	3.56E-05	5.71E-05
4.00E+00	1.95E+04	1.39E+04	1.85E+04	1.58E+04	2.69E-05	4.20E-05
8.00E+00	2.79E+04	2.13E+04	2.32E+04	2.12E+04	2.11E-05	3.13E-05
1.60E+01	3.95E+04	3.13E+04	2.88E+04	2.77E+04	1.65E-05	2.35E-05
3.20E+01	5.48E+04	4.47E+04	3.35E+04	3.53E+04	1.32E-05	1.79E-05
6.40E+01	6.74E+04	6.32E+04	3.78E+04	4.34E+04	1.32E-05	1.37E-05
1.28E+02	8.36E+04	8.80E+04	4.18E+04	4.79E+04	1.13E-05	1.07E-05
2.56E+02	1.02E+05	1.13E+05	4.41E+04	4.40E+04	9.56E-06	8.75E-06
5.12E+02	1.21E+05	1.33E+05	4.74E+04	3.49E+04	8.25E-06	7.65E-06
					7.16E-06	7.03E-06

Herrn Professor Dr. F. R. Schwarzl möchte ich an dieser Stelle herzlichst danken für sein stetiges großes Interesse am Fortgang der Untersuchungen, seine wertvollen Anregungen und seine hilfreiche Unterstützung, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Lebenslauf

18.5.1950	geboren in Fürth/Bay. als Kind der Eheleute Robert Pfandl und Theresia, geb. Rester
1956 - 1961	Besuch der Volksschule in Nürnberg-Eibach
1961 - 1970	Besuch des Adam-Kraft-Gymnasiums in Schwabach
20.6. 1970	Reifeprüfung
1970 - 1977	Studium der Werkstoffwissenschaften an der Universität Erlangen-Nürnberg
1.9.1977 - 30.4.1978	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl V (Kunststoffe)
1.5.1978 - 30.6.1984	Wissenschaftlicher Assistent an obigem Institut
19.7.1980	Eheschließung mit Elfriede, geborene Painz

